



**Miguel Filipe da Costa Nogueira**

Licenciado em Engenharia Florestal e dos Recursos Naturais

## **Novos Eco-Adsorventes para o Pré- Condicionamento do Biogás**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia das Energias Renováveis

Orientador:

Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da UNL-FCT

Co-orientador:

Professor Doutor Mário Ventim Neves, Professor Auxiliar da UNL-  
FCT

Aconselhamento Científico:

Doutora Maria Bernardo, Investigadora de Pós-Doutoramento da  
UNL-FCT

Doutora Isabel Esteves, Investigadora Auxiliar da UNL-FCT

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Helena Fino

Arguente: Prof. Doutora Elizabeth Duarte

Vogal: Prof. Doutor Nuno Lapa



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2017**

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

**Miguel Filipe da Costa Nogueira**  
Licenciado em Engenharia Florestal e dos Recursos Naturais

## **Novos Eco-Adsorventes para o Pré- Condicionamento do Biogás**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia das Energias Renováveis

Orientador:  
Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da UNL-FCT

Co-orientador:  
Professor Doutor Mário Ventim Neves, Professor Auxiliar da UNL-  
FCT

Aconselhamento Científico:  
Doutora Maria Bernardo, Investigadora de Pós-Doutoramento da  
UNL-FCT  
Doutora Isabel Esteves, Investigadora Auxiliar da UNL-FCT

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Helena Fino  
Arguente: Prof. Doutora Elizabeth Duarte  
Vogal: Prof. Doutor Nuno Lapa

**Setembro 2017**

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

# Novos Eco-Adsorventes para o Pré-Condicionamento do Biogás

© Miguel Filipe da Costa Nogueira

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

*Para o meu Avô*

*Para o Durão*

*“If men would concentrate their minds to the limit, the universe would be theirs.”*

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)



# AGRADECIMENTOS

---

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da UNL-FCT, pela oportunidade de puder realizar esta dissertação, pela orientação e apoio ao longo de todo o semestre, pela metodologia de trabalho transmitida e pelo incentivo ao meu desenvolvimento, não só como estudante/investigador, mas também como pessoa. Sem esta ajuda preciosa, não teria sido possível a realização desta dissertação.

À Doutora Maria Bernardo, Investigadora de pós-doutoramento da UNL-FCT, pelo conhecimento transmitido e pelo apoio e paciência ao longo de toda esta dissertação.

À Doutora Isabel Esteves, Investigadora auxiliar da UNL-FCT, pela disponibilidade e possibilidade de efetuar algumas caracterizações, que ajudaram a enriquecer o trabalho desenvolvido.

Ao Professor Doutor Mário Ventim Neves, Professor Auxiliar da UNL-FCT, pela oportunidade de ter frequentado o mestrado e a possibilidade de realizar esta dissertação.

À Elena Surra, aluna de Doutoramento da UNL-FCT, pela confiança e por toda a ajuda e acompanhamento prestados ao longo do trabalho, especialmente no início do trabalho laboratorial.

Ao Hélio e ao Diogo, pelo apoio no trabalho prático, mas principalmente pelos momentos e boa disposição no LAB 375.

À Carolina e ao João, que juntamente com o Hélio, proporcionaram bons momentos de amizade durante esta fase. Obrigado por todas as madalenas.

Ao GT e ao B3K, por todo o impacto que tiveram em mim.

À Dona Rosa, Dona Rita e Dona Palminha, pela prestabilidade e ajuda que dispensaram ao longo deste trabalho, preciosa para manter o bom funcionamento dos laboratórios e do material.

E finalmente aos meus Pais, e à minha Família, sem os quais nada disto teria sido possível, por todo o apoio e por acreditarem em mim.

Agradece-se o financiamento do programa ERANET (FP7) e da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT/MEC) através dos projetos ELAC2014/BEE0367 e IF/01016/2014.

Este trabalho de dissertação de mestrado foi desenvolvido no âmbito do trabalho de doutoramento da aluna Elena Surra, do Programa Doutoral em Bioenergia, pelo que uma parte da informação anteriormente obtida pela doutoranda foi gentilmente cedida pela mesma para a realização da presente dissertação.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

# RESUMO

---

O biogás é o produto gasoso resultante da digestão anaeróbia de matéria orgânica, sendo constituído maioritariamente por  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . Este gás apresenta vários contaminantes, entre os quais se encontra o  $\text{H}_2\text{S}$ . No processo de *upgrading* do biogás a biometano é fundamental que exista uma etapa de pré-condicionamento, onde ocorra a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Na presente dissertação pretendeu-se avaliar o potencial de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ , recorrendo-se a carvões ativados (CAs) preparados a partir de carolo de milho (CC) e do subproduto da digestão anaeróbia designado por digerido (LDMW). Foram produzidos dois CAs a partir do CC por ativação física ( $\text{CO}_2$ ; 800 °C; 2 e 3 horas): amostras CC.CO2.1 e CC.CO2.2. Dois outros CAs foram preparados por ativação química do CC impregnado com LDMW, nas formas original e carbonizada (CAR-C) (razão mássica de impregnação: 1:1, 800 °C;  $\text{N}_2$ ): amostras CC.LDMW e CAR-C.LDMW.

Os precursores utilizados e os CAs obtidos foram caracterizados do ponto de vista textural e químico. Os carvões CC.CO2.1 e CC.CO2.2 apresentaram áreas específicas aparentes elevadas (630-896  $\text{m}^2/\text{g}$ ) e uma estrutura microporosa bem desenvolvida. Os carvões ativados quimicamente apresentaram uma fraca porosidade e elevados teores de cinzas (24,7 – 32,2 % m/m), cujo conteúdo mineral foi determinante para o bom desempenho no processo de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Por forma a avaliar-se as capacidades de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  pelos CAs, foram efetuados ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, com biogás proveniente de um digestor anaeróbio à escala piloto. O carvão ativado com o melhor desempenho (CC.CO2.2) apresentou uma capacidade de adsorção de 2,29 mg  $\text{H}_2\text{S}/\text{g}$  carvão, representando um acréscimo de 324% face ao melhor carvão ativado comercial. De entre os carvões resultantes da ativação química, o CC.LDMW foi o que apresentou o melhor resultado de adsorção de  $\text{H}_2\text{S}$  (1,22 mg  $\text{H}_2\text{S}/\text{g}$  CA).

**Palavras-chave:** Adsorção; Biogás; Carolo milho; Carvões ativados; Digerido;  $\text{H}_2\text{S}$

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

# ABSTRACT

---

Biogas is the gaseous product obtained in the anaerobic digestion of organic matter, being composed mainly by  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ . This gas has several contaminants, among which it is possible to find  $\text{H}_2\text{S}$ . In the upgrading process of biogas to biomethane it is crucial the existence of a pre-conditioning step, in which  $\text{H}_2\text{S}$  removal takes place.

The main aim of the present dissertation was to evaluate the potential of  $\text{H}_2\text{S}$  removal by using activated carbons (ACs) prepared from both corn cob (CC) and the by-product of anaerobic digestion named as digestate (LDMW). Two ACs were produced by physical activation of CC ( $\text{CO}_2$ ; 800 °C; 2 and 3 hours): samples CC.CO2.1 and CC.CO2.2. Two other ACs were prepared by chemical activation of CC impregnated with LDMW, in the original and carbonized forms (CAR-C) (mass impregnation ratio: 1:1; 800 °C;  $\text{N}_2$ ): samples CC.LDMW and CAR-C.LDMW.

Both the precursors and ACs were characterized for textural and chemical parameters. Samples CC.CO2.1 and CC.CO2.2 presented high surface areas (630-896  $\text{m}^2/\text{g}$ ) and a well-developed microporous structure. The chemical activated carbons presented a weak porous structure and high ash content (24.7-32.2% w/w) with a mineral fraction that was determinant for the good performance in  $\text{H}_2\text{S}$  removal process.

To evaluate the  $\text{H}_2\text{S}$  removal capacity of the ACs, fixed-bed adsorption tests were carried out with biogas obtained from a pilot scale anaerobic digester. The activated carbon with the best performance (CC.CO2.2) presented an adsorption capacity of 2.29 mg  $\text{H}_2\text{S}/\text{g}$  carbon, representing an increase of 324% when compared to the best commercial activated carbon. Among the chemical activated carbons, CC.LDMW exhibited the best removal capacity (1.22 mg  $\text{H}_2\text{S}/\text{g}$  AC).

**Key-words:** Activated carbons; Adsorption; Biogas; Corn cob; Digestate;  $\text{H}_2\text{S}$

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

# ÍNDICE

---

1.	INTRODUÇÃO .....	1
1.1.	Biogás .....	1
1.1.1.	Enquadramento Energético .....	2
1.1.1.	Digestão Anaeróbia .....	3
1.1.2.	Contaminantes do Biogás.....	3
1.1.3.	Formas de Descontaminação/Tratamento do Biogás - Upgrading .....	6
1.2.	Fenómeno de Adsorção.....	8
1.2.1.	Descrição dos Fenómenos de Adsorção.....	9
1.2.2.	Carvões Ativados (CAs) e Formas de Preparação.....	10
1.2.3.	Adsorção de H <sub>2</sub> S com Carvões Ativados.....	12
1.3.	Objetivos.....	14
1.4.	Caráter Inovador do Presente Trabalho .....	15
2.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	17
2.1.	Produção dos Carvões Ativados (CA) .....	17
2.1.1.	Precursores.....	17
2.1.2.	Ativação dos Precursores .....	18
2.1.3.	Ativação Física .....	19
2.1.4.	Ativação Química e Funcionalização .....	19
2.1.5.	Carvões Ativados Comerciais .....	21
2.2.	Caracterização das Amostras (Precursores e Carvões Ativados) .....	21
2.2.1.	Análise Elementar.....	21

2.2.2.	Análise Próxima .....	22
2.2.3.	Determinação do $\text{pH}_{\text{pzc}}$ .....	22
2.2.4.	Determinação da Densidade Aparente .....	22
2.2.5.	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	23
2.2.6.	Determinação do Conteúdo Mineral – Espectrometria de Emissão Atómica por Plasma Induzido (ICP-AES) .....	23
2.2.7.	Difração de Pós por Raios-X (XRPD) .....	24
2.2.8.	Caracterização Textural dos Carvões Ativados.....	24
2.2.9.	Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (SEM – EDS).....	24
2.3.	Ensaio de Adsorção de $\text{H}_2\text{S}$ .....	25
2.3.1.	Caracterização do Biogás Utilizado .....	25
2.3.2.	Colunas Utilizadas.....	26
2.3.3.	Set-up Laboratorial.....	26
2.3.4.	Capacidade da Coluna de Adsorção no Ponto de Rutura.....	27
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
3.1.	Produção dos Carvões Ativados (CAs).....	29
3.1.1.	Rendimentos das Ativações .....	29
3.2.	Caracterização das Amostras (Precusores e Carvões Ativados) .....	30
3.2.1.	Análise Próxima .....	30
3.2.2.	Análise Elementar.....	32
3.2.3.	$\text{pH}_{\text{pzc}}$ .....	34
3.2.4.	Densidade Aparente.....	34
3.2.5.	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	35



3.2.6.	Conteúdo Mineral .....	37
3.2.7.	Difração de Pós por Raios-X (XRPD) .....	39
3.2.8.	Caracterização Textural.....	41
3.2.9.	Microscopia Eletrônica de Varrimento com Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (SEM – EDS).....	44
3.3.	Ensaio de Adsorção de H <sub>2</sub> S .....	47
3.3.1.	Capacidade Adsorção .....	47
4.	CONCLUSÃO .....	55
5.	PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO .....	57
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	59
	ANEXOS .....	65

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 2.1 - Perfil de carbonização do Carolo de Milho.....	18
Figura 2.2 - Perfis de ativação da amostra CC.CO2.1 e CC.CO2.2.....	19
Figura 2.3 - Perfil de ativação das amostras CC.LDMW e CAR-C.LDMW .....	20
Figura 2.4 - Esquema das Ativações Efetuadas.....	21
Figura 3.1 - Análise Termogravimétrica do Carolo de Milho e do LDMW seco.....	35
Figura 3.2 - Análise Termogravimétrica da amostra CC.CO2.1 e da amostra CC.CO2.2.....	36
Figura 3.3 - Análise Termogravimétrica da amostra H2S e da amostra BG1.....	36
Figura 3.4 - Análise Termogravimétrica da amostra CC.LDMW e da amostra CAR-C.LDMW.....	37
Figura 3.5 - Difrátogramas da amostra BG1 .....	39
Figura 3.6 - Difrátogramas da amostra H2S.....	39
Figura 3.7 - Difrátogramas da amostra LDMW seco.....	40
Figura 3.8 - Difrátogramas da amostra CC.LDMW .....	41
Figura 3.9 - Difrátogramas da amostra CC.LDMW e da amostra CAR-C.LDMW .....	41
Figura 3.10 - Isotérmicas de N <sub>2</sub> da amostra BG1 e da amostra H2S.....	43
Figura 3.11 - Isotérmicas de N <sub>2</sub> da amostra CC.CO2.1 e da amostra CC.CO2.2 .....	43
Figura 3.12 - Isotérmicas de N <sub>2</sub> da amostra CC.LDMW e da amostra CAR-C.LDMW.....	44
Figura 3.13 - SEM da amostra BG1 com ampliação de 1000x e 3000x.....	45
Figura 3.14 - SEM da amostra H2S com ampliação de 1800x e 10000x. ....	45
Figura 3.15 - SEM da amostra CC.CO2.1 com ampliação de 500x e 3000x .....	46
Figura 3.16 - SEM da amostra CC.CO2.2 com ampliação de 350x e 3000x. ....	46
Figura 3.17 - SEM da amostra CC.LDMW com ampliação de 850x e 3000x. ....	47
Figura 3.18 - SEM da amostra CAR-C.LDMW com ampliação de 1800x e 5000x. ....	47

Figura 3.19 - Curvas de Rutura de $H_2S$ para as Amostras Ensaçadas.....	51
--	----

# ÍNDICE DE TABELAS

---

Tabela 1.1 - Poder calorífico de vários combustíveis e respetivas emissões de CO <sub>2</sub> equivalente... 2	2
Tabela 1.2 - Principais propriedades do sulfureto de hidrogénio .....	5
Tabela 1.3 - Principais propriedades do dióxido de carbono .....	6
Tabela 1.4 - Principais resultados obtidos na literatura para adsorção de H <sub>2</sub> S.....	13
Tabela 2.1 - Condições de Operação do Digestor Anaeróbio .....	25
Tabela 2.2 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de adsorção.....	27
Tabela 3.1 - Rendimento mássico das ativações efetuadas .....	29
Tabela 3.2 - Análise Próxima dos precursores e carvões ativados .....	31
Tabela 3.3 - Análise Elementar dos Precursores e Carvões Ativados .....	33
Tabela 3.4 - pH no ponto de carga zero dos Carvões Ativados .....	34
Tabela 3.5 - Densidade Aparente dos Precursores e Carvões Ativados .....	34
Tabela 3.6 - Caracterização Mineral das Amostras Seleccionadas.....	38
Tabela 3.7 - Parâmetros Texturais das Amostras de Carvão Ativado .....	42
Tabela 3.8 - Caracterização do Biogás Utilizado em cada Ensaio de Adsorção; Parâmetros dos Ensaios de Adsorção; Capacidades de Adsorção de H <sub>2</sub> S.....	49

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

# LISTA DE ABREVIATURAS

---

°C – Grau Centígrado ou Celsius  
μm – Micrómetro  
2θ – 2 Theta  
ASTM – American Society for Testing and Materials  
atm – Atmosferas  
B.E.T. - Brunauer – Emmett – Teller  
CA – Carvão Ativado  
CAC – Carvão Ativado Comercial  
CAR-C – Carbonizado de Carolo de Milho  
CC – Carolo de Milho (*Corn Cob*, na terminologia inglesa)  
cm – Centímetros  
DGEG – Direção Geral da Energia e Geologia  
DL<sub>50</sub> – Dose Letal  
dm – Decímetro  
DTG – Curva Derivada da Análise Termogravimétrica  
EDS - Espetroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*, na terminologia inglesa)  
ERSE – Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos  
ETAR – Estações de Tratamento de Águas Residuais  
ETVO – Estação de Tratamento de Valorização Orgânica  
FER – Fontes de Energia Renovável  
FORSU – Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos  
g – Grama  
GEE – Gases com Efeito de Estufa  
GJ – Giga Joule  
GN – Gás Natural  
GWh – Gigawatt Hora  
h – Hora  
ICP-AES – Espetrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer*, na terminologia inglesa)  
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry  
K – Kelvin  
kgCO<sub>2eq</sub> – Kilo grama de Equivalentes de Dióxido de Carbono  
kWh – Kilowatt Hora  
L – Litro  
L/S – Razão Líquido-Sólido  
LD – Limite de deteção  
LDMW – Digerido Líquido (*Liquid Digestate Municipal Waste*, na terminologia inglesa)  
m – Metro  
M – Molar  
m/m – Razão mássica, Massa/Massa  
mA – Miliampere  
mg – Miligrama  
min – Minuto  
mL – Mililitro  
mm – Milímetro  
MW – Megawatt  
N/A – Não Analisado

N/D – Não Disponível  
nm – Nanómetro  
Ø – Diâmetro  
P – Potência  
P/P<sub>0</sub> – Pressão Relativa  
PCI – Poder Calorífico Inferior  
pH<sub>PZC</sub> – pH no Ponto de Carga Zero  
pK<sub>a</sub> – Constante de Acidez  
PNAEE – Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética  
PNAER – Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis  
ppm – Partes por Milhão  
ppmv – Partes por Milhão Volúmicas  
PSA – Pressure Swing Adsorption  
PZC – *Point of Zero Charge*, na terminologia inglesa.  
rpm – Rotações Por Minuto  
RSU – Resíduos Sólidos Urbanos  
s – Segundo  
SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento (*Scanning Electron Microscopy*, na terminologia inglesa)  
ST – Sólidos Totais  
S<sub>total</sub> – Enxofre Total  
TGA – Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric analysis*, na terminologia inglesa)  
v/v – Razão volúmica, Volume/Volume  
V<sub>Meso</sub> – Volume de Mesoporos  
V<sub>Micro</sub> – Volume de Microporos  
V<sub>Total</sub> – Volume Total de Poros  
W – Watt  
XRPD – Difração de Pós por Raios-X (*X-ray powder diffraction*, na terminologia inglesa)



# LISTA DE SÍMBOLOS

---

Al – Alumínio  
C- Carbono  
Ca- Cálcio  
CaS – Oldamite  
CaSi<sub>2</sub> – Silicieto de Cálcio  
Cd – Cádmiio  
CH<sub>4</sub> – Metano  
CO – Monóxido de Carbono  
CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono  
Cr – Crómio  
Cu – Cobre  
Fe – Ferro  
FeCl<sub>2</sub> – Laurencite  
H – Hidrogénio atómico  
H<sub>2</sub> – Hidrogénio molecular  
H<sub>2</sub>O – Água  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de Hidrogénio  
H<sub>2</sub>S – Sulfureto de Hidrogénio ou ácido sulfídrico  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido Sulfúrico  
H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – Ácido Bórico  
HCl – Ácido Clorídrico  
HF – Ácido Fluorídrico  
HNO<sub>3</sub> – Ácido Nítrico  
HR – Humidade Relativa  
K – Potássio  
KCl – Silvite  
KOH – Hidróxido de Potássio  
Mg – Magnésio  
Mn – Manganês  
N – Azoto atómico  
N<sub>2</sub> – Azoto molecular  
Na – Sódio  
NaCl – Cloreto de Sódio  
NaCl – Halite  
NaOH – Hidróxido de Sódio  
NH<sub>3</sub> – Amoníaco  
Ni – Níquel  
O – Oxigénio atómico  
O<sub>2</sub> – Oxigénio molecular  
Pb – Chumbo  
S – Enxofre  
Se – Selénio  
-SH – Mercaptanos  
Si – Silício  
SiO<sub>2</sub> – Quartzo  
-Si-O-Si- - Siloxanos  
Sn – Estanho  
SO<sub>2</sub> – Dióxido de Enxofre

Zn – Zinco

# 1. INTRODUÇÃO

---

## 1.1. BIOGÁS

---

O biogás é o produto gasoso resultante da digestão anaeróbia de substratos orgânicos, como estrumes, chorumes, lamas de efluentes, fração orgânica de resíduos municipais e industriais, e culturas energéticas. Também resulta da degradação anaeróbia dos resíduos em aterros sanitários [1–4]. Este gás é composto maioritariamente por metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), e como tal pode ser utilizado como fonte renovável de energia em centrais de cogeração de eletricidade e calor, como fonte de combustível para veículos ou como substituto do gás natural. O metano pode ainda ser utilizado como reagente e/ou matéria-prima em vários processos industriais. A produção e utilização do biogás tem vantagens a nível ambiental: trata-se de uma fonte de energia renovável, permite reduzir a libertação de metano para a atmosfera comparativamente aos aterros sanitários, pode ser utilizado como substituto de combustíveis fósseis e a sua produção ainda origina um subproduto de alta qualidade – um digerido que pode ser utilizado como fertilizante ou convertido em outros produtos de valor acrescentado [5].

Dependendo da sua utilização final são necessários diferentes processos de tratamento do biogás. Em certas aplicações em que é necessário que o gás apresente alta densidade energética, por exemplo como combustível automóvel ou para injeção na rede, este tem de ser tratado. A energia disponível no gás é diretamente proporcional à concentração de metano; desta forma, a remoção do dióxido de carbono e dos restantes contaminantes leva a um aumento da densidade energética do gás [6, 7]. Este processo gera novas possibilidades para a utilização do biogás visto que passa a poder substituir o gás natural; contudo, o processo de limpeza aumenta os custos de produção do biogás. Desta forma é importante ter um sistema de tratamento/limpeza otimizado em termos de baixo consumo energético e alta eficiência de produção de elevadas concentrações de metano, num sistema com perdas minimizadas, visto que o metano é um gás com efeito de estufa com um potencial de aquecimento global 23 vezes superior ao do dióxido de carbono. Existem diversas técnicas de limpeza do biogás que estão em constante melhoramento e desenvolvimento, visto que se trata de tecnologias relativamente recentes. A investigação, quer para as tecnologias mais antigas, quer para as mais recentes, reduz os custos de investimento e de operação e podem conduzir a novas vantagens relacionadas com a emissão de metano que trará benefícios a nível ambiental, económico e social [3, 6, 8].

### 1.1.1. ENQUADRAMENTO ENERGÉTICO

As vantagens associadas à produção de biogás devem-se aos seguintes factos: contém um poder calorífico relativamente elevado que, após “*upgrading*” a biometano, se equipara ao do Gás Natural (GN); reduzido custo de produção, uma vez que é produzido a partir de matéria orgânica considerada como resíduos; redução da emissão de gases com efeito de estufa (GEE) comparativamente ao GN (Tabela 1.1); aproveitamento do efluente resultante da digestão anaeróbia – digerido, como fonte de nutrientes [9, 10].

Tabela 1.1 - Poder calorífico de vários combustíveis e respetivas emissões de CO<sub>2</sub> equivalente (adaptado de [10])

Combustível	Poder Calorífico Inferior (PCI)	Fator de Emissões (kgCO <sub>2</sub> -eq/GJ, base PCI)
Petróleo	12,6 kWh/kg	12,51
Gás Natural	10,0 kWh/m <sup>3</sup>	5,55
GN liquefeito	15,3 kWh/kg	20,00
Querosene	12,0 kWh/kg	13,34
Diesel	12,4 kWh/kg	14,13
GN comprimido	10,0 kWh/m <sup>3</sup>	8,36
Biogás	5,8 kWh/m <sup>3</sup>	0,25

Em Portugal, a produção de biogás resulta principalmente da atividade de três sectores: Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR); indústria pecuária; indústria agroalimentar [9]. Em 2016, o contributo do biogás na produção total de energia foi de 285 GWh, representando 1,1% de toda a energia produzida nesse ano (fonte: DGEG, 2017 [11]), e estima-se que até 2020 este valor atinja os 413 GWh com a integração do aproveitamento do biogás nas políticas agrícolas e ambientais. O Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis 2020 (PNAER 2020) [12] prevê a instalação, até 2020, de 60 MW de potência instalada para produção elétrica a partir de biogás. Os dados mais recentes da Direção-Geral da Energia e Geologia (DGEG) apontam para uma potência instalada de 89 MW, em 2016 (fonte: DGEG, 2017 [11]), ultrapassando assim as metas previstas, resultado do elevado potencial disponível para a produção de biogás em Portugal. Em 2012, apenas 4% do potencial estava satisfeito [9], revelando a necessidade de maior investimento e investigação, visto que o fator limitante não é a disponibilidade de recursos, mas eventualmente o investimento inicial e a remuneração económica pela produção de eletricidade a partir do biogás. O Decreto-Lei nº 231/2012, de 26 de outubro, regula a injeção de biogás, na forma de biometano ( $\text{CH}_4 > 96\% \text{ v/v}$ ;  $\text{CO}_2 < 2,5\% \text{ v/v}$ ;  $\text{H}_2\text{S} < 3,3 \text{ ppmv}$ ;  $S_{\text{total}} < 33 \text{ ppmv}$ ) [13], no Sistema Nacional de Gás Natural. Este documento remete a definição dos requisitos técnicos, de qualidade do biogás, do licenciamento das instalações de tratamento e da injeção do respetivo gás. Em relação à remuneração dos produtores

de energia elétrica a partir de biogás, esta é regulamentada pelo Decreto-Lei nº 225/2007, de 31 de maio, e é baseada nos custos evitados pelo sistema elétrico nacional com a entrada em funcionamento dos produtores em regime especial e os benefícios ambientais proporcionados pelo uso de fontes de energia renováveis (FER). Até junho de 2017, o preço médio da energia gerada pelo biogás foi de 113 €/MWh [14].

#### 1.1.1. DIGESTÃO ANAERÓBIA

Durante a digestão anaeróbia, o material orgânico é degradado, no decurso de vários estágios, por diferentes microrganismos. Os produtos finais são um gás rico em metano e dióxido de carbono – biogás, e uma lama (fração sólida e líquida) constituída por substratos não degradados e produtos da atividade biológica – digerido. O biogás pode ser produzido a partir de todos os tipos de material orgânico, com a exceção da lenhina, que não se degrada na ausência de oxigénio, sendo a sua composição afetada pelo tipo de substrato utilizado. Existem diversas tecnologias para produzir biogás que também influenciam a sua composição [2, 15].

#### 1.1.2. CONTAMINANTES DO BIOGÁS E PRÉ-CONDICIONAMENTO

Além do metano ( $\text{CH}_4$ ) e do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o biogás pode também conter água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), sulfureto de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), azoto ( $\text{N}_2$ ), oxigénio ( $\text{O}_2$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), mercaptanos ( $-\text{SH}$ ), siloxanos ( $-\text{Si-O-Si}-$ ) e partículas em suspensão [5, 6]. A concentração destas impurezas está relacionada com o substrato a partir do qual o gás foi produzido, bem como do processo de digestão anaeróbia. As tecnologias de *upgrading* são direcionadas para a remoção destes contaminantes do biogás.

À saída do digestor, o biogás está saturado com vapor de água que pode condensar nas tubagens e/ou grupos geradores, causando problemas de corrosão. A água pode ser removida por condensação, compressão, absorção ou adsorção. As formas mais comuns de remoção do vapor de água de linhas de biogás são as seguintes: condensadores à saída do digestor; adsorção, através da utilização de sílica-gel, carvões ativados ou filtros moleculares. A utilização de adsorventes mostra-se eficiente na remoção da água, contudo acarreta elevados custos de produção e manutenção, pelo que normalmente é aplicado em pequena-escala. A nível industrial é mais comum observarem-se torres de condensação na saída dos digestores.

O sulfureto de hidrogénio, ou ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), é formado durante a redução microbiológica de compostos contendo enxofre, como por exemplo sulfatos, péptidos e aminoácidos. A redução da

concentração de  $H_2S$  no biogás pode ser conseguida dentro do próprio digestor, ou posteriormente durante o tratamento do gás. Existem várias formas de atingir esta redução:

- A adição de sais férricos ao digestor, que catalisa a precipitação do enxofre dentro do bioreator, sendo este depois removido com o digerido.
- Adsorção em carvões ativados (CAs), recorrendo a fenómenos de superfície que ocorrem nos poros destes materiais. A adição de oxigénio na presença de água oxida o  $H_2S$  a enxofre elementar, o qual se deposita posteriormente nos poros do CA. Para a injeção na rede ou utilização como combustível, o biogás não pode conter  $O_2$ , pelo que, para estas finalidades, se recorre a carvões com capacidade de adsorver em condições secas e anaeróbias.
- A absorção química é um dos métodos mais antigos de remoção de  $H_2S$  e implica uma lavagem do gás com hidróxido de sódio (NaOH). Devido à segurança e aos requisitos técnicos necessários para manusear esta solução cáustica, este método já não é aplicado, exceto para tratar elevadas concentrações de  $H_2S$ .
- Tratamento biológico – O sulfureto de hidrogénio pode ser oxidado por microrganismos das espécies *Thiobacillus* e *Sulfolobus*. Esta degradação requer a presença de oxigénio no sistema para a ocorrer a dessulfurização biológica. Este processo pode-se dar no interior do digestor, ou alternativamente num filtro biológico à saída do digestor. Este método, apesar de eficiente, tem como principal desvantagem a necessidade da presença de oxigénio, o que inviabiliza a utilização do biogás para injeção na rede ou como combustível.

A remoção de oxigénio e azoto do biogás é complexa e com custos muito elevados, pelo que a sua presença deve ser evitada. De forma geral, não se encontra oxigénio no biogás, pois geralmente este é consumido pelas bactérias aeróbias facultativas no digestor. Deste modo, a presença destes dois contaminantes está associada a fugas no digestor e/ou na linha de biogás.

O amoníaco é formado durante a degradação de proteínas; a sua quantidade é dependente do substrato utilizado e do pH no digestor. O amoníaco geralmente é separado quando se dá o processo de remoção do vapor de água, pelo que a adição de um estágio de remoção deste contaminante não é necessário.

O biogás pode ainda conter partículas sólidas em suspensão, que podem causar desgaste nas partes móveis do sistema de produção/transformação do biogás. A remoção destas partículas é feita geralmente com a recurso a filtros mecânicos, como por exemplo separadores ciclónicos.

1.1.2.1. SULFURETO DE HIDROGÉNIO -  $H_2S$ 

O sulfureto de hidrogénio é um gás incolor com odor característico muito intenso, tóxico, corrosivo e inflamável. O  $H_2S$  é o produto da degradação microbiana de matéria orgânica, rica em enxofre, na ausência de oxigénio. Apresenta uma dose letal, para 50% de uma população humana exposta a este gás ( $DL_{50}$ ), de 600 ppm; contudo, concentrações superiores a 10 ppm são consideradas perigosas.

O sulfureto de hidrogénio é dos poluentes mais problemáticos que se encontra no biogás, devido aos danos causados nos equipamentos metálicos [16]. Esta propriedade deve-se ao facto do  $H_2S$  se converter em formas altamente tóxicas e corrosivas -  $SO_2$  e  $H_2SO_4$ , com elevados problemas ambientais associados. Nas células de combustível, por exemplo, desativa os catalisadores e os ânodos; nos motores e turbinas reage com metais para produzir sulfitos, corroendo peças importantes; corrói o interior de linhas de gás [1, 16]. A Tabela 1.2 apresenta as principais propriedades deste composto.

*Tabela 1.2 - Principais propriedades do sulfureto de hidrogénio*

<b>Fórmula química</b>	$H_2S$
<b>Massa molar</b>	34,08 g/mol
<b>Massa volúmica</b>	1,36 g/dm <sup>3</sup>
<b>Ponto de fusão</b>	-82 °C
<b>Ponto de ebulição</b>	-60 °C
<b>Acidez (<math>pK_a</math>)</b>	7,0
<b>Temperatura de autoignição</b>	232 °C
<b><math>DL_{50}</math> para populações humanas</b>	600 ppm para 30 min de exposição 800 ppm para 5 min de exposição

1.1.2.2. DIÓXIDO DE CARBONO -  $CO_2$ 

O dióxido de carbono é um gás incolor com odor ácido, quando presente em elevadas concentrações. É o produto de todos os organismos que fazem respiração aeróbia, sendo também a principal fonte de carbono para os organismos autotróficos. É uma matéria-prima bastante versátil utilizada por diversas indústrias.

O  $CO_2$  é considerado um contaminante no biogás, visto que não apresenta poder calorífico, reduzindo efetivamente a densidade energética do biogás. Tem também associada a problemática de ser um gás com efeito de estufa, não sendo recomendada a sua libertação para a atmosfera. Deste modo, o  $CO_2$  é um dos compostos que deve ser retirado do biogás, durante o *upgrading* a biometano, devendo ser dirigido para uma indústria que o utilize como matéria-prima. A Tabela 1.3 apresenta as principais propriedades do  $CO_2$ .

Tabela 1.3 - Principais propriedades do dióxido de carbono

<b>Fórmula química</b>	CO <sub>2</sub>
<b>Massa molar</b>	44,01 g/mol
<b>Massas volúmicas</b>	1562 kg/m <sup>3</sup> (sólido) 1,98 kg/m <sup>3</sup> (gás)
<b>Ponto de fusão</b>	-56,6 °C
<b>Ponto de sublimação</b>	-78,5 °C
<b>Acidez (pK<sub>a</sub>)</b>	6,35
<b>DL<sub>50</sub> para populações humanas</b>	90 000 ppm para 5 min de exposição

### 1.1.3. FORMAS DE DESCONTAMINAÇÃO/TRATAMENTO DO BIOGÁS - *UPGRADING*

De forma a aumentar-se o poder calorífico do biogás e reduzir-se componentes indesejados que são prejudiciais aos sistemas de transformação, é importante proceder-se à descontaminação/tratamento e melhoramento do mesmo, por forma a ser equiparado a outras fontes de energia. Este processo designa-se, na terminologia anglo-saxónica, por *upgrading* do biogás. Pode ser realizado através de diferentes tecnologias, as quais têm atraído o interesse do setor da bioenergia [17, 18]. Um elevado número de tecnologias para o *upgrading* do biogás têm sido investigadas e desenvolvidas, existindo hoje em dia opções comerciais para este efeito. A continuação da investigação e desenvolvimento destas tecnologias é necessária, tendo em vista a redução dos custos de operação das mesmas e o aumento da eficiência dos processos, de modo a tornar as tecnologias mais amplamente utilizadas [5, 6, 18]. Nesta secção são apresentadas as tecnologias mais desenvolvidas e que hoje em dia têm aplicação comercial.

#### 1.1.3.1. DEPURADOR POR VIA HÚMIDA - *WATER SCRUBBING*

A água é o solvente utilizado neste processo. Esta tecnologia baseia-se no princípio de que o CO<sub>2</sub> é mais solúvel na água do que o CH<sub>4</sub>, e em teoria o H<sub>2</sub>S também pode ser removido desta forma, visto que a sua solubilidade em água é superior à do CO<sub>2</sub>. Contudo, o H<sub>2</sub>S no estado gasoso é altamente tóxico e corrosivo, pelo que é necessário proceder à sua remoção, antes da purificação com água. Este método consegue purezas de CH<sub>4</sub> na ordem dos 80-99% v/v, dependendo da quantidade de azoto e oxigénio presente no biogás. Geralmente não é possível recuperar o CO<sub>2</sub> separado desta forma. Os consumos energéticos do método estão associados aos compressores para o gás e às bombas de recirculação da água [17, 19].



#### 1.1.3.2. SEPARAÇÃO CRIOGÉNICA

Devido às diferentes temperaturas de condensação do metano e do dióxido de carbono, o  $\text{CO}_2$  pode ser separado do  $\text{CH}_4$  através da condensação e destilação do biogás. Este processo também permite separar  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ . Para evitar problemas de congelamento e corrosão do material, a água e o  $\text{H}_2\text{S}$  têm de ser removidos do biogás antes de ser submetido a este processo. Implicando a compressão do gás até cerca de 200 bar, este processo tem associado um elevado consumo energético, correspondendo a cerca de 10-15% da energia contida no biometano produzido. Contudo, este método é vantajoso, pois o resultado final é biometano altamente puro e liquefeito, havendo ainda a possibilidade de recuperar o  $\text{CO}_2$  separado com uma pureza de cerca de 98% v/v [20].

#### 1.1.3.3. ABSORÇÃO FÍSICA

O princípio deste método é o mesmo do dos depuradores por via húmida, com diferença no solvente. Em vez de água, este método utiliza solventes orgânicos nos quais o  $\text{CO}_2$  é dissolvido, sem se ligar quimicamente. Desta forma, as características, vantagens e consumos energéticos deste método são bastante semelhantes às da purificação com água [21].

#### 1.1.3.4. ABSORÇÃO QUÍMICA

Na absorção química ocorrem ligações químicas entre a substância absorvida e o solvente. A utilização de solventes químicos é preferível quando as concentrações de  $\text{CO}_2$  são reduzidas. Os solventes mais utilizados são as aminas, uma vez que ocorrem perdas muito reduzidas de  $\text{CH}_4$  para os solventes, devido à elevada seletividade que estas apresentam para reagir com o  $\text{CO}_2$ . Este método tem perdas de metano na ordem dos 5%, possibilitando a recuperação do  $\text{CO}_2$  separado, e apresentando um elevado consumo energético, devido às temperaturas elevadas necessárias para a regeneração do solvente [17, 21, 22].

#### 1.1.3.5. MEMBRANAS

As tecnologias de membranas são um método de separação a nível molecular, com vantagens significativas: baixo custo de operação, eficiência do processo e facilidade de operação. Para o *upgrading* do biogás, o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{H}_2\text{S}$  permeiam a membrana, enquanto o  $\text{CH}_4$  permanece no lado da entrada. Como algumas moléculas de  $\text{CH}_4$  conseguem permear a membrana, regista-se alguma perda deste gás. Membranas de poliamida e acetatos celulósicos são as mais promissoras para esta tecnologia, com graus de pureza de  $\text{CH}_4$  na ordem dos 98-99% v/v e reduzidos consumos energéticos [21, 23, 24].

#### 1.1.3.6. VIA BIOLÓGICA

Têm sido utilizadas bactérias quimio-autotróficas metanogénicas para aumentar a concentração de  $\text{CH}_4$ . Através deste método, o  $\text{CO}_2$  é convertido em  $\text{CH}_4$  e o  $\text{H}_2\text{S}$  é removido do biogás. Alguns estudos mostram que a espécie *Methanobacterium thermoautotrophicum* é capaz de elevar a concentração de metano de 60% para 96% v/v, ao mesmo tempo que se regista a remoção completa de  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  [7, 24]. Também há registo da utilização de microalgas para remoção do  $\text{CO}_2$  por via fotossintética [7, 25].

#### 1.1.3.7. ADSORÇÃO COM VARIAÇÃO DE PRESSÃO — “PRESSURE SWING ADSORPTION” (PSA)

Este método é baseado nos princípios de adsorção, em que as moléculas de gás podem ser adsorvidas para uma superfície sólida, de acordo com o seu tamanho molecular e afinidade para com o adsorvente. Esta tecnologia pode ser utilizada para separar  $\text{CH}_4$  de  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , e  $\text{CO}_2$ , mas não é adequada para a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ , pois este é adsorvido de forma irreversível. Assim sendo, este gás tem que ser removido antes deste processo. Geralmente, o biogás tem uma concentração de 96-98% v/v de  $\text{CH}_4$  depois do *upgrading*. Este método tem a desvantagem de poder apresentar perdas de  $\text{CH}_4$  até 10%, o que implica que o efluente gasoso de saída tenha que ser tratado. Os consumos energéticos desta tecnologia estão associados aos compressores de gás [5, 17, 21].

### 1.2. FENÓMENO DE ADSORÇÃO

---

A adsorção é um processo físico-químico que consiste na transferência de uma ou mais substâncias, presentes em meio gasoso ou líquido, para a superfície de um substrato sólido. Caracteriza-se pela adesão de moléculas, átomos ou iões na interface ou superfície de um adsorvente. Este método ocorre devido à existência de forças atrativas no substrato sólido (adsorvente) que atraem o soluto (adsorbato) para a zona de interface [26–30].

Este processo difere de absorção, no qual um fluido (absorbato) é dissolvido ou permeia o absorvente, sendo que esta implica dispêndio energético e processos em todo o volume do material. Quando se verifica ambos os processos em simultâneo é utilizado o termo sorção [26–30].

O processo de adsorção é um fenómeno de superfície, pelo que a eficiência deste está diretamente relacionada com as características físicas do adsorvente: quanto maior a área superficial, maior será a sua capacidade de adsorver. Este é o principal motivo para o facto de os adsorventes terem de ser materiais porosos. Similar à tensão superficial, a adsorção é uma consequência da energia de superfície. No interior do material, todos os requisitos relacionados com ligações químicas (sejam elas iónicas, covalentes ou metálicas) estão satisfeitos por outros átomos no material. Contudo, os átomos

na superfície do adsorvente não têm todas as ligações satisfeitas, ficando este disponível para atrair o adsorbato. Dependendo da natureza das ligações envolvidas, o processo de adsorção está dividido em dois mecanismos: a adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção [31].

A adsorção em fase gasosa é influenciada por diferentes fatores físico-químicos, entre os quais, a temperatura, o pH do meio, a natureza do adsorbato, o tempo de contacto entre o adsorbato e o adsorvente, a área superficial e o tamanho dos poros. Uma vez que a estrutura porosa do adsorvente tem um efeito crítico no processo de adsorção, torna-se fundamental classificar os poros quanto ao seu tamanho. Com base na classificação da IUPAC [26], os poros podem ser caracterizados da seguinte forma:

- Macroporos com diâmetros superiores a 50 nm;
- Mesoporos com diâmetros compreendidos entre os 50 nm e os 2 nm;
- Microporos com diâmetros inferiores a 2 nm.

O conhecimento da distribuição do tamanho dos poros é necessário para se compreender melhor o comportamento dos adsorventes, pois ocorrem fenómenos específicos em cada grupo de poros. Os microporos estão associados à capacidade de adsorção do adsorvente, pois é nestes que geralmente se dá a retenção do adsorbato. Os mesoporos e os macroporos estão mais associados à cinética ou velocidade de adsorção.

### 1.2.1. DESCRIÇÃO DOS FENÓMENOS DE ADSORÇÃO

#### 1.2.1.1. ADSORÇÃO FÍSICA - FISSORÇÃO

A adsorção física envolve forças intermoleculares relativamente fracas do tipo Van der Waals. Neste processo, as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície, podendo formar uma camada (monocamada) ou várias camadas moleculares sobrepostas entre si (multicamadas). À medida que o número de camadas vai aumentando, ocorre a diminuição das forças de adsorção [26, 27]. Neste tipo de adsorção, a perturbação dos estados eletrónicos do adsorbato e adsorvente é mínima, pelo que as espécies adsorvidas são quimicamente iguais às presentes no adsorbato, tornando-se assim num processo reversível. O passo elementar na adsorção física, em fase gasosa, não envolve energia de ativação, pelo que o equilíbrio é dependente da temperatura e dos processos de transporte envolvidos. Em sistemas do tipo sólido/gás, a pressões não muito elevadas, a capacidade de adsorção aumenta com o incremento da pressão do gás e geralmente diminui com a temperatura [27–30].

#### 1.2.1.2. ADSORÇÃO QUÍMICA - QUIMISSORÇÃO

Na adsorção química ocorrem ligações químicas em locais reativos do adsorvente com o adsorbato [26, 30]. Este tipo de adsorção pode ser estabelecido a partir de grupos funcionais orgânicos, ou espécies químicas inorgânicas, presentes na superfície do adsorvente (catiões, óxidos, entre outros). Estes grupos funcionais e/ou *clusters* inorgânicos dão origem a locais ativos que podem interagir com espécies químicas polares e com carga elétrica, como é o caso dos metais pesados [32].

Na quimissorção estão envolvidas forças de valência do mesmo tipo das observadas na formação de compostos químicos. O problema de distinguir entre adsorção química e física é igual ao de distinguir interações químicas e físicas no geral, e ambas podem ocorrer em simultâneo, como por exemplo a adsorção que envolva pontes de hidrogénio fortes e transferência de cargas fracas. Este fenómeno é caracterizado pela especificidade química da superfície e é possível detetar as alterações na configuração eletrónica das espécies envolvidas. A natureza química dos adsorventes pode ser alterada por dissociação superficial ou reação com o adsorbato, de tal forma que o elemento original não pode ser recuperado, tornando este tipo de adsorção num processo irreversível. A energia associada à quimissorção é semelhante à energia interveniente em reações químicas, pelo que esta pode ser endotérmica ou exotérmica, de acordo com as espécies envolvidas. O passo elementar da adsorção química envolve energia de ativação geralmente elevada, sendo expectável que o equilíbrio seja retardado ou, na prática, inexistente de todo. Sendo que as moléculas adsorvidas estão ligadas à superfície do adsorvente por ligações de valência, estas vão ocupar locais específicos na superfície, sendo formada apenas uma camada (adsorção em monocamada) [26–29].

#### 1.2.2. CARVÕES ATIVADOS (CAs) E FORMAS DE PREPARAÇÃO

Os carvões ativados são os adsorventes mais utilizados, à escala industrial, para separações de líquidos e gases, devido às suas características texturais. As principais propriedades destes são as suas elevadas porosidades (onde ocorre a adsorção) e área superficial. Os CAs são também definidos por baixa densidade, elevada microporosidade, ampla gama de grupos funcionais na superfície, resistência mecânica elevada e velocidades de adsorção elevadas [33, 34, 35, 36].

O material de partida para a produção de CA, chamado de precursor, pode ser qualquer tipo de material com elevado teor de carbono, como por exemplo, carvões minerais, madeiras, resíduos de petróleo e da indústria agroalimentar, derivados de biomassa, alguns polímeros sintéticos (plásticos), entre outros materiais [37].

Os métodos existentes para a preparação de um carvão ativado podem ser divididos em duas categorias: ativação física e ativação química. A ativação física é caracterizada por duas fases. A primeira etapa envolve a carbonização do precursor a temperaturas entre os 400 e 800 °C, em atmosfera inerte, com o objetivo de eliminar a matéria volátil presente no precursor e fixar a maior quantidade de carbono possível. A segunda fase é a ativação do carbonizado com recurso a gases oxidantes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ), a temperaturas compreendidas entre os 700 e os 950 °C. Este passo tem como finalidade “desbloquear” os poros que estavam obstruídos da fase anterior, bem como continuar o desenvolvimento da porosidade e área de superfície. O agente oxidante geralmente utilizado é o  $\text{CO}_2$ , devido à sua baixa taxa de oxidação que permite um maior controlo das temperaturas durante a fase de ativação. Adicionalmente, quando comparado com outros agentes oxidantes, a ativação com  $\text{CO}_2$  providencia uma maior uniformidade de poros à superfície [38–40].

A ativação química envolve a incorporação de um agente impregnante no precursor. Geralmente, são utilizados aditivos inorgânicos, cloretos metálicos, ácidos ou bases, entre outros, com o objetivo de se alterar a superfície do carvão. O papel do agente impregnante é a dissolução dos componentes celulósicos do precursor, a formação de ligações cruzadas, a funcionalização da superfície e prevenção ou promoção da formação de cinzas. Posteriormente, o material impregnado é submetido a um tratamento térmico em atmosfera inerte, a temperaturas entre os 400 e os 800 °C, por forma a desenvolver maior porosidade e as características texturais.

Quimicamente, a superfície dos CAs é geralmente constituída por heteroátomos de oxigénio, azoto e enxofre. Estes heteroátomos, na forma de grupos funcionais, podem ter um papel importante nas interações entre o carvão ativado e os compostos que se pretende adsorver, principalmente quando se trata de fenómenos de quimissorção [41, 42]. A química da superfície define o carácter ácido ou básico dos CAs e é dependente dos precursores e do tipo de ativação utilizados.

Os usos do carvão ativado são generalizados, com aplicações muito específicas e dirigidas para o adsorbato que se pretende adsorver, exigindo uma tipologia de CA própria. As várias aplicações podem ser divididas em duas grandes categorias: adsorção em fase líquida e adsorção em fase gasosa. Estas aplicações podem ser utilizadas em sistemas descontínuos (*batch*) ou em sistemas contínuos, dependendo do tipo de CA utilizado e do composto a ser removido [8].

Carvões ativados para utilização em fase líquida diferem dos desenhados para fase gasosa, principalmente na distribuição dos poros, apresentando maior volume macroporoso, o que permite uma difusão mais rápida do líquido para juntos dos micro e mesoporos. Os poros de elevado tamanho também permitem a adsorção de moléculas de tamanho superior, normalmente presentes em soluções líquidas [8].

As aplicações em fase gasosa estão maioritariamente associadas à separação e/ou armazenamento de gases. Geralmente, estes CAs são utilizados na forma granular ou peletizada, por forma a reduzir as quedas de pressão associadas ao empacotamento de pós.

### 1.2.3. ADSORÇÃO DE H<sub>2</sub>S COM CARVÕES ATIVADOS

Para se converter o biogás em biometano existem, geralmente, duas etapas: a primeira, um processo de limpeza que visa a remoção dos contaminantes presentes (H<sub>2</sub>S está incluído neste grupo); a segunda fase consiste num processo de refinação (*upgrading*) do biogás, que inclui a remoção do CO<sub>2</sub>, com o objetivo de se aumentar o poder calorífico do biogás. Tais processos são geralmente dirigidos para a injeção do biogás na rede e/ou para utilização nos transportes [43]. Como referido na secção 1.1.2, existem várias vias para levar a cabo a dessulfurização do biogás. A presente dissertação foca-se na utilização de CAs como adsorventes para a remoção do H<sub>2</sub>S.

A literatura reporta a utilização dos CAs com resultados bastante promissores, em particular no que diz respeito à utilização de adsorventes renováveis. Foi efetuada uma pesquisa dos resultados mais recentes disponíveis na bibliografia, com especial foco na utilização de precursores de biomassa. A Tabela 1.4 apresenta uma compilação dos principais resultados (*Breakthrough Capacity* e Área Superficial) e dos parâmetros (teores de H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>) reportados na bibliografia, relativos à adsorção de H<sub>2</sub>S em CAs produzidos a partir de precursores de biomassa.

Tabela 1.4 - Principais resultados obtidos na literatura para adsorção de H<sub>2</sub>S

Precursor	Ativação	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Capacidade de Adsorção (mg/g)	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	Referência Bibliográfica
<b>Licor Negro</b> (BL-450)	Carbonização N <sub>2</sub>	60	73	0-60 % HR	N/D	[44]
<b>Chorume porco</b> (PM)	Carbonização N <sub>2</sub>	47	60	Ambiente	Ambiente	[45]
<b>Lamas ETAR</b> (SS)		72	44			
<b>Mineral</b> (H2S)	N/A	463	9	0%	0%	[46]
<b>Casca coco</b> (S208C)	Física	877	106			
<b>Lamas ETAR</b> (SC950)		98	23			
<b>Caroço Uva</b> (CAS-26)		740	100			
<b>Cânfora</b> (SC)	Carbonização N <sub>2</sub>	20	109	0,0005%	Ambiente	[47]
<b>Palha Arroz</b> (SR)		115	382			
<b>Bamboo</b> (SB)		58	337			
<b>Casca Batata</b> (PPW)	Carbonização N <sub>2</sub>	63	53	0-80 % HR	N/D	[41]
<b>Resíduos Café</b> (C)	Física, CO <sub>2</sub>	28	12	0 %	Ambiente	[48]
	Química, KOH	1436	5			
<b>Resíduos Tabaco</b> (T)	Física, CO <sub>2</sub>	202	7			
	Química, KOH	1201	4			
<b>Carolo Milho</b> (CC)	Física, CO <sub>2</sub>	495	28			
	Química, KOH	941	9			
<b>Caroços Cereja</b> (CS)	Física, CO <sub>2</sub>	347	1			
	Química, KOH	1181	7			
<b>Lamas ETAR</b> (SS-A)	Física, CO <sub>2</sub>	62	6	70 % HR	Ambiente	[49]
<b>Resíduos Peixe</b> (F-A)		188	44			

HR: Humidade Relativa; N/D: Não Disponível

### 1.3. OBJETIVOS

---

O objetivo principal desta dissertação foi o de se avaliar o potencial de utilização de dois resíduos/subprodutos de biomassa, de origem renovável, com importância nacional e internacional, na produção de carvões ativados para a remoção de  $H_2S$  de biogás produzido num digestor anaeróbio. Foram selecionados os seguintes precursores para a produção de carvão ativado: a) o carolo do milho, uma vez que este é o cereal mais consumido no mundo e em Portugal, gerando elevadas quantidades de resíduos de carolo de milho; b) digerido de um digestor anaeróbio, uma vez que este subproduto se encontra disponível no local de utilização do carvão ativado, no processo de pré-condicionamento do biogás, e apresenta características de composição química interessantes para a produção de carvões ativados, nomeadamente um elevado teor de azoto amoniacal.

Para se alcançar o objetivo principal, foram definidos os seguintes objetivos secundários:

- Produção de Carvões Ativados (CAs) – Foram efetuadas ativações físicas e químicas ao carolo de milho, bem como a otimização destes processos, resultando em quatro adsorventes diferentes.
- Caracterização dos Precursores e Carvões Ativados – Os precursores utilizados e os CAs obtidos foram caracterizados recorrendo (a) a caracterização textural, por meio de isotérmicas de  $N_2$ , a 77 K, e microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de energia dispersiva, (b) análise elementar e próxima, (c) determinação do pH no ponto de carga zero ( $pH_{pzc}$ ), (d) determinação da densidade aparente, (e) análise termogravimétrica, (f) quantificação do conteúdo mineral através de digestão ácida e posterior quantificação de diferentes minerais por espectrometria de emissão atómica por plasma acoplado (ICP-AES) e (g) análise cristalina por difração de raios-x.
- Estudos de Adsorção de  $H_2S$  – Desenhou-se e otimizou-se um sistema de adsorção em coluna, onde foi testada a capacidade de adsorção dos CAs produzidos. Utilizando-se uma mistura de biogás real, proveniente de um digestor anaeróbio, foram obtidas as curvas de rutura de  $H_2S$  para cada um dos adsorventes.
- Comparação com Carvões Ativados Comerciais (CACs) – Foram utilizadas duas amostras de carvões ativados comerciais, produzidos especificamente para a remoção de  $H_2S$  de linhas de gás, para efeitos de comparação com as amostras produzidas. Os CACs foram sujeitos às mesmas caracterizações efetuadas aos CAs produzidos ao longo deste trabalho, e foram também estudados relativamente à capacidade de adsorção de  $H_2S$ , nas mesmas condições utilizadas nos ensaios dos CAs produzidos.



## 1.4. CARÁTER INOVADOR DO PRESENTE TRABALHO

---

A principal inovação da presente dissertação consiste na transformação de dois resíduos/subprodutos de biomassa, de origem renovável, em materiais adsorventes, com elevado valor acrescentado, para o tratamento/descontaminação de biogás.

A utilização do carolo de milho como precursor de carvões ativados tem alguma literatura disponível, mas a utilização de carvões ativados, obtidos a partir deste resíduo de biomassa, para tratamento/descontaminação de biogás não se encontra reportado na bibliografia. A utilização do efluente de digestores anaeróbios, como precursor de carvões ativados, foi até recentemente pouco estudada, em particular não foi encontrada bibliografia que reporta a utilização de digerido como agente impregnante de carvões ativados. Na presente dissertação estudou-se o potencial de utilização destes dois resíduos de biomassa, resultando em produtos com potencial de aplicação como adsorventes no processo de remoção de  $H_2S$  do biogás.

A utilização de carvões ativados como adsorventes no processo de separação de gases é um fenómeno bem reportado na literatura. Contudo, no caso da descontaminação/tratamento do biogás, existem poucos ensaios realizados com gases reais, pois a maior parte da bibliografia refere situações com misturas sintéticas de gases e não com biogás produzido em digestores anaeróbios. Os ensaios de adsorção levados a cabo neste trabalho foram efetuados com recurso a biogás proveniente de um digestor anaeróbio, fornecendo informação sobre a potencial aplicação em sistemas reais.

Tendo em conta o panorama nacional para o biogás, o potencial de utilização deste e os planos de ação para as energias renováveis e eficiência energética, o estudo levado a cabo nesta dissertação torna-se pertinente, visto que a investigação sobre a descontaminação/tratamento de biogás real é verdadeiramente incipiente, tanto a nível nacional, como internacional. Os resultados obtidos ao longo do trabalho permitiram obter informação sobre o potencial uso de resíduos de biomassa e a sua valorização como agentes de descontaminação/tratamento de biogás.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

---

O trabalho prático desenvolvido na presente dissertação foi dividido em 3 partes principais:

1. Produção dos Carvões Ativados (CA) – Os precursores (materiais de partida) foram preparados e trabalhados de forma a serem ativados (física e quimicamente), dando origem aos CAs estudados nas fases seguintes;
2. Caracterização dos CAs e dos precursores - Foram realizados ensaios de caracterização aos precursores e CAs que permitiram recolher informações sobre as suas propriedades físicas e químicas, bem como sobre a eficiência dos processos de ativação;
3. Ensaios de Adsorção – Foram realizados ensaios que permitiram quantificar a capacidade de adsorção, pelos CAs, dos contaminantes presentes no biogás.

### 2.1. PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS (CA)

---

#### 2.1.1. PRECURSORES

Na produção dos carvões ativados, utilizados neste trabalho, utilizou-se como precursor principal um subproduto lenhocelulósico resultante da cultura e processamento do milho, designado por Carolo de Milho (CC - *Corn Cob*, na terminologia inglesa). Este material foi recolhido num campo de cultivo de milho, na zona de Coruche (Ribatejo, Portugal). O material sofreu posteriormente tratamento mecânico, sendo triturado em duas frações: uma fração com tamanho entre 2-4 mm e uma fração com granulometria mais fina (tamanho <1 mm).

O carolo de milho (CC) foi utilizado na sua forma original e na forma carbonizada (Car-C). A carbonização foi efetuada numa mufla micro-ondas (CEM, MAS 7000), com o seguinte perfil de temperaturas: uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, até aos 450 °C (48 minutos de rampa), seguida de um patamar de carbonização a 450 °C, durante 2 horas, como representado na Figura 2.1. O CC foi carbonizado dentro de cadinhos de quartzo, fechados e inseridos em vasos de fibra de vidro, tentando-se reduzir ao mínimo a presença de oxigénio.

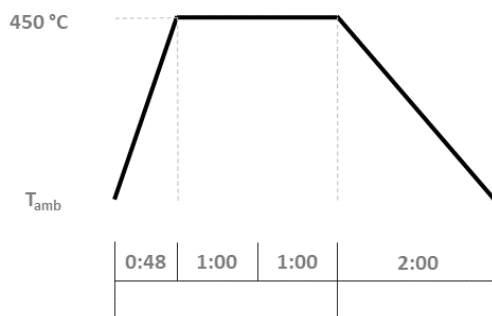


Figura 2.1 - Perfil de carbonização do Carolo de Milho

Na produção dos CAs foi ainda utilizada outra biomassa, que teve o duplo objetivo de funcionar como material precursor e como agente de impregnação do carolo do milho. Esta biomassa consistiu na fração digerida de um reator biológico de digestão anaeróbia (*LDMW – Liquid Digestate Municipal Waste*, na terminologia inglesa). Este digerido consiste no efluente líquido proveniente da Estação de Tratamento e Valorização Orgânica (ETVO), da empresa Valorsul, localizada no concelho da Amadora (Lisboa, Portugal). O principal substrato de alimentação dos digestores anaeróbios da ETVO é a Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos (FORSU), obtida por recolha diferenciada. A recolha do LDMW foi efetuada no sistema de bombagem da lama dos digestores. As amostras foram colhidas em garrafas de vidro (*Schott*) de 1 L, transportadas e armazenadas a 7 °C, garantindo assim uma reduzida degradação biológica.

### 2.1.2. ATIVAÇÃO DOS PRECURSORES

Todas as ativações foram efetuadas num reator tubular de quartzo (comprimento x diâmetro: 500 mm x 30 mm), com uma membrana porosa de quartzo na secção transversal. Este reator de quartzo foi posteriormente inserido num forno tubular, em configuração vertical (*Respirel*) ( $P = 1600 \text{ W}$ ), que se encontra equipado com um controlador de temperatura (*RKC, REX-P9*). A entrada do reator, localizada na sua parte inferior, estava ligada a um sistema de alimentação de gases. Os gases ligados a este sistema de alimentação são os seguintes: Azoto comprimido ( $\text{N}_2$ ) e Dióxido de Carbono comprimido ( $\text{CO}_2$ ), ambos com pureza de 99.99% (*Praxair*). Todos os ensaios foram precedidos de uma purga de  $\text{N}_2$ , com uma duração de 0.5 – 1 h e com um fluxo de 150 mL/min, de forma a garantir uma atmosfera inerte para o início das ativações. O reator foi ainda isolado termicamente, na sua parte externa, com fibra de vidro, por forma a reduzir-se as perdas de calor.

### 2.1.3. ATIVAÇÃO FÍSICA

Foram produzidas duas variedades de carvão ativado por ativação física.

Colocou-se cerca de 6 g de CC (2-4 mm tamanho de partícula) no interior do reator de quartzo. De seguida, o controlador de temperatura foi programado para replicar as condições descritas na Figura 2.2, condições estas que foram previamente otimizadas. A ativação iniciou-se com uma primeira etapa de carbonização, sob fluxo constante de  $N_2$  (150 mL/min), taxa de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até aos 500 °C, permanecendo a esta temperatura durante 1 hora, seguida de novo aquecimento, a 5°C/min, até aos 800 °C. A ativação do material já carbonizado era iniciada à temperatura de 800 °C, fazendo-se passar um fluxo de  $CO_2$  (150 mL/min) imediatamente após se ter interrompido o fluxo de  $N_2$ . A ativação decorreu durante 2 horas, a 800 °C, para a amostra designada por CC.CO2.1, e durante 3 horas para a amostra CC.CO2.2. Após a etapa de ativação com  $CO_2$ , iniciou-se o arrefecimento gradual do forno até à temperatura ambiente, novamente sob atmosfera de  $N_2$  (150 mL/min).

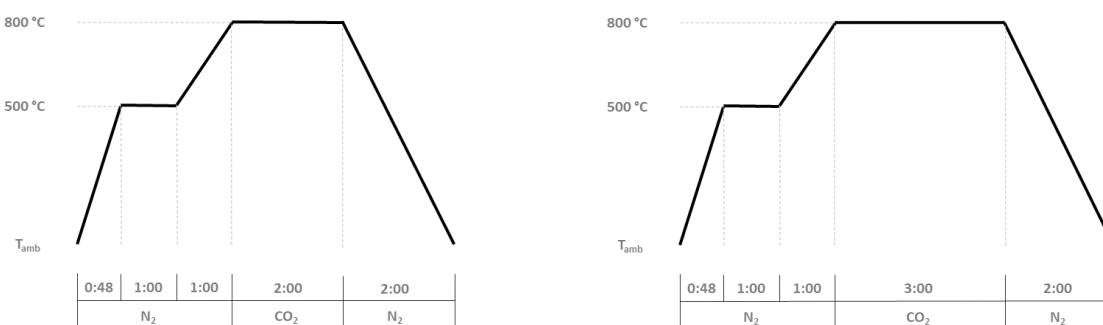


Figura 2.2 - Perfis de ativação da amostra CC.CO2.1 (esquerda) e CC.CO2.2 (direita).

### 2.1.4. ATIVAÇÃO QUÍMICA E FUNCIONALIZAÇÃO

O carolo de milho, na sua forma original (CC) e carbonizada (Car-C), foi submetido a uma impregnação com o material digerido líquido, LDMW. Este procedimento teve vários objetivos: a) Obter novos precursores resultantes da mistura de CC e Car-C com LDMW; b) Utilizar o digerido, dado o seu elevado teor de matéria inorgânica após secagem, como agente ativante do precursor CC e Car-C; c) Funcionalizar os precursores CC e Car-C com azoto, dado o elevado teor deste elemento no LDMW.

Foram assim obtidos dois carvões ativados: o carvão CC.LDMW, produzido a partir do carolo de milho original (CC) e o carvão Car-C.LDMW, produzido a partir do carolo de milho carbonizado (Car-C).

A impregnação/mistura de ambos os precursores (CC e Car-C) com o digerido líquido (LDMW) decorreu de forma semelhante e com a mesma razão mássica (1:1). Para tal, o precursor lenhocelulósico foi misturado com o produto digerido líquido numa razão líquido/sólido (L/S) de 30,1 mL/g, tendo como base os sólidos totais determinados previamente no LDMW. Esta mistura, preparada em copos de vidro de 1 L, foi posteriormente colocada numa placa de aquecimento (*FALC, F 60*), a 50 °C, com recurso a agitação (misturador *IKA RW-20*, equipado com hélice tripla, a 350 rpm), durante 48 horas. Após este período, a mistura seguiu para secagem completa, em cadinhos de cerâmica, em banho de água (*P Selecta, Precisdig*), a 95 °C, durante 24 h.

Os materiais assim obtidos foram depois sujeitos a ativação, descrita na Figura 2.3, seguindo um procedimento semelhante ao indicado na secção 2.1.3 (“Ativação física”), com a exceção de que foi utilizado azoto (150 mL/min) durante todo o período de ativação, que decorreu durante 2 horas, a 800 °C.

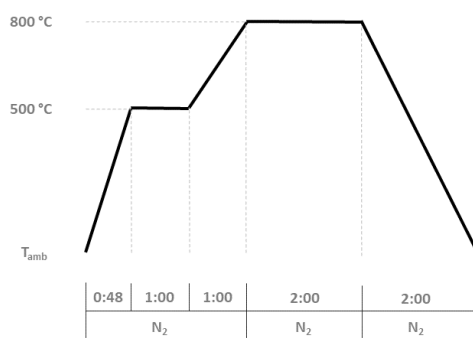


Figura 2.3 - Perfil de ativação das amostras CC.LDMW e CAR-C.LDMW

De forma a compreender melhor o trabalho efetuado ao longo deste capítulo, a Figura 2.4 apresenta um esquema resumido das ativações efetuadas, precursores utilizados e os CAs correspondentes.

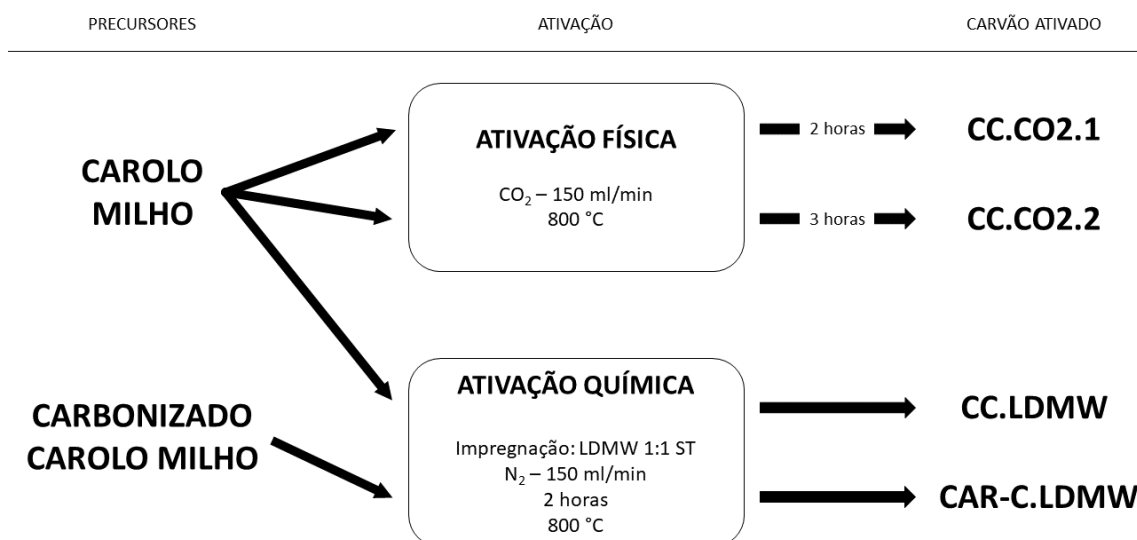


Figura 2.4 - Esquema das Ativações Efetuadas

### 2.1.5. CARVÕES ATIVADOS COMERCIAIS

Ao longo deste trabalho recorreu-se a dois tipos de carvão ativado comercial (CAC) para efeitos de comparação com as amostras produzidas. Foi utilizado o carvão *Norit H<sub>2</sub>S*, desenvolvido especificamente para a adsorção de H<sub>2</sub>S e mercaptanos, e o *Norit BG1*, desenhado para a remoção de odorantes (H<sub>2</sub>S e mercaptanos, principalmente) de correntes de biogás. Os carvões comerciais utilizados foram gentilmente cedidos pela empresa Cabot.

## 2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS (PRECURSORES E CARVÕES ATIVADOS)

### 2.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar, realizada aos precursores e aos CAs, permitiu quantificar os seguintes elementos nas amostras: hidrogénio (H), carbono (C), azoto (N) e enxofre (S). Esta caracterização foi realizada no laboratório de análises químicas do LAQV@REQUIMTE, com recurso a um analisador elementar da marca *Thermo Finnigan – CE Instruments*, modelo *Flash EA 1112 CHNS series*. O seu princípio de funcionamento baseia-se na combustão dinâmica da amostra. O teor de oxigénio foi obtido por diferença, através da equação 2.1:

$$O = 100\% - (C + H + N + S + Cinzas) \quad (2.1)$$

Em que,  $O$  é o teor de oxigénio (% m/m),  $C$  é o teor de carbono (% m/m),  $H$  é o teor de hidrogénio (% m/m),  $N$  é o teor de azoto (% m/m),  $S$  é o teor de enxofre (% m/m) e  $Cinzas$  representa o teor de cinzas (% m/m).

### 2.2.2. ANÁLISE PRÓXIMA

A análise próxima permitiu obter informação sobre os teores de humidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo nas amostras. As determinações foram realizadas em cadinhos de quartzo, numa mufla micro-ondas (*CEM, MAS 7000*). A metodologia usada nestes ensaios seguiu as seguintes normas: ASTM D1762-84 [50] para os carvões ativados; EN 14774-2 [51] para se quantificar a humidade nos precursores (biomassa); EN 15148 [52] para se quantificar a matéria volátil nos precursores; EN 14775 [53] para se quantificar o conteúdo em cinzas nos precursores. Todas as determinações foram efetuadas em duplicado.

### 2.2.3. DETERMINAÇÃO DO $pH_{PZC}$

A determinação do pH no ponto de carga zero,  $pH_{PZC}$  (*point of zero charge, PZC*, na terminologia inglesa), dos carvões estudados, foi realizada de acordo com a seguinte metodologia [54]: a) Preparou-se uma solução-mãe de NaCl 0.1 M; b) De seguida foram escolhidos os valores iniciais de pH que seriam utilizados nesta determinação (2, 4, 6, 8, 10, 12 e 13); c) O pH da solução-mãe foi ajustado para estes valores, recorrendo a soluções de NaOH (1 M, 0,1 M, 0,01 M) e HCl (1 M, 0,1 M, 0,01 M); d) Esta correção foi efetuada com o auxílio de uma sonda de pH (*Hanna Instruments, Edge pH*); e) Colocou-se 0,1 g de carvão em frascos de polietileno e, de seguida, 20 mL da solução correspondente a cada valor inicial de pH, respeitando uma razão L/S de 200 mL/g; f) Cada frasco foi submetido a agitação contínua durante 24 horas, a 150 rpm, numa mesa de agitação; g) Passadas 24 horas, a mistura foi filtrada e recorrendo-se à sonda de pH procedeu-se à leitura do pH final da solução.

O valor de  $pH_{PZC}$  corresponde ao ponto em que a curva da variação do pH ( $\Delta pH = pH_{final} - pH_{inicial}$ ) *versus*  $pH_{inicial}$  intersecta o eixo das abcissas.

### 2.2.4. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE

A densidade aparente dos carvões foi determinada com base na norma ASTM 2854 – 96 [55]. Este método consiste em empacotar um volume de carvão num cilindro de vidro, de volume conhecido, a uma temperatura controlada, e determinar-se posteriormente a sua massa. Foram efetuados triplicados de cada amostra, de forma a eliminar-se possíveis desvios associados ao empacotamento



da amostra, bem como à sua heterogeneidade. A densidade aparente foi então determinada de acordo com a equação 2.2:

$$\rho_c = \frac{m_c}{V_c} \quad (2.2)$$

Em que,  $\rho_c$  é a densidade aparente do carvão ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $m_c$  é a massa de carvão ativado (g) e  $V_c$  é o volume de carvão empacotado ( $\text{cm}^3$ ).

### 2.2.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica dos precursores e carvões foi efetuada no Laboratório de Análises Químicas do LQAV@REQUIMTE, numa balança termogravimétrica da marca *Setaram Labsys*, modelo *EVO*, em atmosfera inerte de argon. As massas das amostras estavam compreendidas entre as 5 e as 20 mg. A perda de massa foi registada entre a temperatura ambiente e 850 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

### 2.2.6. DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO MINERAL – ESPETROMETRIA DE EMISSÃO ATÓMICA POR PLASMA INDUZIDO (ICP-AES)

Para a determinação do conteúdo mineral das amostras (precursores e CAs) estas tiveram de ser previamente submetidas a uma digestão mineral ácida, de forma a isolar os elementos minerais numa solução que é posteriormente submetida a espectrometria de emissão atómica por plasma induzido (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer*, ICP-AES). O protocolo seguido para esta determinação foi o definido na norma EN 15290:2011 [56].

As amostras sólidas começaram por ser moídas num almofariz até possuírem uma granulometria reduzida e homogénea. As amostras foram posteriormente colocadas em vasos de digestão de Teflon (500 mg de amostra) e de seguida adicionou-se 3 mL de peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30% m/m), 8 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  65% m/m) e 2 mL de ácido fluorídrico (HF 40% m/m). Deixou-se a mistura de amostra + ácidos a reagir, à temperatura ambiente, durante 12 horas. Após este período, os vasos de digestão foram colocados no digestor micro-ondas (*Milestone, Ethos 1600*), aplicando-se o seguinte programa de digestão: rampa de 15 minutos até 190 °C e patamar de 20 minutos a 190 °C. Deixaram-se arrefecer os vasos até à temperatura ambiente. Após este período, o ácido fluorídrico foi neutralizado com a adição de 20 mL ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  4% m/m). Após um período de 12 horas, os vasos foram fechados e a mistura foi submetida a novo aquecimento: rampa de 5 minutos até 150 °C e patamar de 15 minutos a 150 °C. Após arrefecimento, as amostras foram filtradas, com recurso a

filtro de fibra de vidro com porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$ , e diluídas com água ultra-pura (Milli-Q, *Milli-Q academic*), para posterior análise por ICP-AES. Todo o material utilizado neste procedimento foi previamente descontaminado e todas as determinações foram realizadas em duplicado. Foram analisados os seguintes elementos: alumínio (Al), cálcio (Ca), cádmio (Cd), crómio (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), sódio (Na), níquel (Ni), chumbo (Pb), selénio (Se), silício (Si), estanho (Sn) e zinco (Zn).

#### 2.2.7. DIFRAÇÃO DE PÓS POR RAIOS-X (XRPD)

A análise da cristalinidade e determinação de espécies minerais presentes nas amostras utilizadas ao longo deste estudo foi realizada pela técnica de difração de pós por raios-X (*X-ray powder diffraction*, XRPD). Antes de serem submetidas a análise, as amostras foram submetidas a moagem até ficarem em pó. Esta análise foi realizada no laboratório de análises químicas do LAQV@REQUIMTE, num difratómetro de bancada *Rigaku*, modelo *MiniFlex II*, com tubo de raios-X de  $\text{CuK}\alpha$  (30 KV/15 mA). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de varrimento entre 15-80 ° ( $2\theta$ ), velocidade de varrimento de 1°/min ( $2\theta$ ) e um degrau de 0,01° ( $2\theta$ ). Os espectros obtidos foram depois analisados recorrendo-se à base de dados do *software* do equipamento (*Windows Qualitative Analysis version 6.0 - Rigaku Corporation Database: The International Centre for Diffraction Data, ICDD® PDF-2 Release 2007*).

#### 2.2.8. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DOS CARVÕES ATIVADOS

A caracterização textural dos CAs foi realizada através das isotérmicas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$ . As isotérmicas foram realizadas a 77 K, num equipamento da marca *Micromeritics*, modelo *ASAP 2010*. A análise foi realizada após degaseificação das amostras, a 150 °C, durante 3 horas, a vácuo, tendo permitido determinar as seguintes propriedades texturais: Área específica aparente ( $S_{\text{BET}}$ ), a partir da equação de Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T.); Volume total dos poros ( $V_{\text{Total}}$ ), determinado pelo volume de  $\text{N}_2$  adsorvido a pressão relativa  $P/P_0 = 0,95$ ; Volume de microporos ( $V_{\text{Micro}}$ ), determinado pelo método *t-plot*; Volume mesoporoso ( $V_{\text{Meso}}$ ), obtido pela diferença entre  $V_{\text{Total}}$  e  $V_{\text{Micro}}$ .

#### 2.2.9. MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO COM ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (SEM – EDS)

A análise da estrutura superficial e morfológica, bem como a análise elementar à superfície das amostras de carvão foi realizada por Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (*Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*, SEM-EDS). Antes da análise, as amostras foram submetidas a trituração.

Estas análises foram efetuadas no Laboratório de Microscopia Eletrónica do Instituto Superior Técnico, “MicroLab”, num equipamento *JEOL JSM-7001F*, com analisador elementar EDS (*Oxford INCA 250*).

### 2.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE H<sub>2</sub>S

Os ensaios de adsorção de H<sub>2</sub>S, efetuados ao longo deste trabalho, foram realizados em modo contínuo, em coluna de leito fixo. O estudo da capacidade de adsorção dos CAs, produzidos no decurso do presente trabalho, dividiu-se em duas partes principais: a) Um primeiro grupo de ensaios, realizados em coluna de RAU-PVC, destinaram-se à otimização das condições experimentais do ensaio, nomeadamente, massa de adsorvente, altura da coluna, efeito do teor de humidade nos CAs, concentração de adsorbato e desgaseificação da amostra; b) Após esta 1ª fase de ensaios, iniciou-se a 2ª fase dos estudos de adsorção, já em coluna de aço-inoxidável de elevada resistência química e em condições otimizadas.

#### 2.3.1. CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS UTILIZADO

O biogás utilizado nos ensaios de adsorção era proveniente de um digestor anaeróbio à escala laboratorial, simulando condições reais. A digestão anaeróbia foi realizada num fermentador de bancada (*New Brunswick Scientific, BIOFLO 1000*), nas condições descritas na Tabela 2.1, tentando reproduzir as condições de operação da ETVO (ValorSul). Assim, todas as amostras de gás recolhidas em sacos de *tedlar* foram caracterizadas antes de serem utilizadas nos ensaios de adsorção.

*Tabela 2.1 - Condições de Operação do Digestor Anaeróbio*

<b>Volume</b>	<b>2,1 L</b>
<b>Substrato de Alimentação</b>	FORSU obtida por recolha diferenciada
<b>Temperatura</b>	50 ± 0,5 °C
<b>pH</b>	8,2 ± 0,1
<b>Tempo de Retenção Hidráulico</b>	21 dias
<b>Sólidos Totais no interior do digestor</b>	5,6 g/L
<b>Sólidos Voláteis no interior do digestor</b>	4,5 g/L
<b>Produção média diária de biogás</b>	4 L/d

As concentrações (% v/v) de metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), oxigénio (O<sub>2</sub>), sulfureto de hidrogénio (H<sub>2</sub>S), monóxido de carbono (CO) e hidrogénio (H<sub>2</sub>) foram quantificadas através da utilização de um analisador multicanal de biogás (*Gas Data, GFM 410*). Neste analisador, os gases CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> são quantificados pelo método de espectroscopia de infravermelhos não dispersivo, com limites

de quantificação de 0,1% v/v para ambos os gases. Os gases  $O_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO$  e  $H_2$  são quantificados através de métodos eletroquímicos, com limites de quantificação de 0,1% v/v, 10 ppmv, 3 ppmv e 1 ppmv, respetivamente.

As quantificações de vapor de água ( $H_2O$ ) e amoníaco ( $NH_3$ ) no biogás foram realizadas através de testes colorimétricos (GASTEC). A quantificação do vapor de água foi realizada através de tubos colorimétricos *Water Vapor Tube - 6* (GASTEC) (intervalo de quantificação: 0,5-32 mg/L). Para o amoníaco utilizaram-se tubos colorimétricos *3M – Ammonia Tube* (GASTEC) (intervalo de quantificação: 10-1000 ppmv). Os tubos colorimétricos foram acoplados a uma bomba de aspiração GASTEC, modelo GV-100S.

### 2.3.2. COLUNAS UTILIZADAS

A coluna de RAU-PVC, utilizada na fase de otimização das condições experimentais, apresentava um diâmetro interno de 8 mm e uma altura de 160 mm. O empacotamento da coluna era feito em três camadas: a) camada inferior: material inerte (esferas de vidro e lã de vidro); b) camada intermédia: leito do material adsorvente; b) camada superior: camada adicional de material inerte, semelhante à camada inferior.

A coluna de aço inoxidável (AISI 304; aço cromo-níquel) apresentava as seguintes dimensões: 230 mm de altura e 15 mm de diâmetro interno. Nas extremidades da coluna foram adaptadas 2 torneiras para linhas de gás, equipadas com uma malha de aço de 0,5 mm. Para garantir a estanquicidade da coluna foi utilizado um vedante de *teflon*, e *o-rings* de *tesnit*. O volume livre da coluna foi empacotado com esferas de vidro, de forma a facilitar a dispersão do gás pela coluna e evitar caminhos preferenciais.

### 2.3.3. SET-UP LABORATORIAL

Todos os ensaios de adsorção foram realizados com o mesmo set-up laboratorial e a mesma metodologia, variando apenas a coluna utilizada. O biogás utilizado nos ensaios era armazenado em sacos tedlar, com um volume de 10 litros (SKC, 10-Litre Tedlar Sample Bag with Polypropylene Fitting). Os sacos eram ligados à entrada da coluna, em configuração vertical, e a saída da coluna encontrava-se ligada à entrada da sonda Gas Data (GFM 410). A passagem do gás na coluna, em fluxo ascendente (caudal de 400 mL/min), era assegurada pela bomba constituinte da própria sonda, demorando cada ensaio cerca de 20 min. Após as leituras, a sonda era ligada a um computador e os resultados analisados com o *software SiteMan v6* (Gas Data).

A Tabela 2.2 apresenta as principais condições experimentais utilizadas nos ensaios de adsorção.

Tabela 2.2 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de adsorção

PARÂMETRO	COLUNA	
	RAU-PVC	Aço Inoxidável AISI 304
Temperatura	25±1 °C	
Caudal de biogás	400 mL/min	
Velocidade linear	7,96 m/min	2,26 m/min
Massa adsorvente	0,25 – 2 g	0,5 g
Granulometria adsorvente	ø > 1 mm	
Pressão	1 atm	
Teor H <sub>2</sub> S	800 – 1200 ppmv	
Teor O <sub>2</sub>	<LD	
Teor H <sub>2</sub> O	13 mg/L	

LD: Limite de Detecção; LD O<sub>2</sub> = 0,1% v/v

#### 2.3.4. CAPACIDADE DA COLUNA DE ADSORÇÃO NO PONTO DE RUTURA

O desempenho das colunas de adsorção na remoção de H<sub>2</sub>S, presente no biogás, foi avaliado com base na metodologia proposta pela norma ASTM D6646 [57]. Esta norma, aplicável a carvões ativados com tamanho de partícula inferior a 2,5 mm, define os cálculos que se devem efetuar para se obter a capacidade de adsorção de uma coluna de carvão ativado, no ponto de rutura. O ponto de rutura (*breakthrough*, na terminologia inglesa) é atingido quando a concentração de H<sub>2</sub>S, na saída da coluna, for de 50 ppmv.

A capacidade de adsorção de H<sub>2</sub>S, de uma determinada coluna, é obtida de acordo com a seguinte equação 2.3:

$$m_{H_2S;V} = \frac{\left(\frac{C}{100}\right) * F * T * \left(\frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3}\right) * \left(\frac{1 \text{ mol}}{22,4 \text{ dm}^3}\right) * \left(\frac{34,1 \text{ g H}_2\text{S}}{\text{mol}}\right)}{V} \quad (2.3)$$

Em que,  $m_{H_2S;V}$  é a massa de H<sub>2</sub>S adsorvido por unidade de volume de CA (g H<sub>2</sub>S/cm<sup>3</sup>),  $C$  é a concentração de H<sub>2</sub>S no gás (% v/v),  $F$  é o fluxo de gás (cm<sup>3</sup>/min),  $T$  é o tempo necessário para se atingir a rutura de 50 ppmv (minutos) e  $V$  é o volume de adsorvente (CA) na coluna (cm<sup>3</sup>). Esta equação pode ser simplificada na equação 2.4:

$$m_{H_2S;V} = \frac{(1,52 * 10^{-5}) * C * F * T}{V} \quad (2.4)$$

Em que as variáveis têm o mesmo significado e as mesmas unidades que foram indicados para a equação 2.3.

A capacidade de adsorção no ponto de rutura pode ser calculada através da equação 2.5:

$$m_{H_2S;m} = \frac{m_{H_2S;V}}{\rho_c} \quad (2.5)$$

Em que,  $m_{H_2S;m}$  é a capacidade de adsorção de  $H_2S$  pelo CA ( $g\ H_2S/g\ CA$ ),  $m_{H_2S;V}$  é a massa de  $H_2S$  adsorvido por unidade de volume de CA ( $g\ H_2S/cm^3$ ) e  $\rho_c$  é a densidade aparente do CA ( $g/cm^3$ ).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS (CAS)

#### 3.1.1. RENDIMENTOS DAS ATIVAÇÕES

O rendimento da carbonização/ativação dos precursores está relacionado com a agressividade deste processo. Desta forma, aos rendimentos inferiores está associado um maior desenvolvimento das características superficiais dos carvões ativados, consequência da maior degradação e conversão da estrutura inicial do material. Os rendimentos mássicos foram calculados de acordo com a equação 3.1:

$$\text{Rendimento (\% m/m)} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (3.1)$$

onde  $m_i$  (g) representa a massa inicial do precursor e  $m_f$  (g) a massa de carvão ativado produzido.

Os resultados das ativações realizadas no presente trabalho são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Rendimento mássico das ativações efetuadas ( $\bar{x} \pm \sigma$ ,  $n=3$ )

	CC.CO2.1	CC.CO2.2	CC.LDMW	CAR-C.LDMW
<b>Rendimento</b> (% m/m)	21,0 ± 2,3	15,5 ± 3,8	33,3 ± 4,1	59,5 ± 0,7

$\bar{x}$ : média;  $\sigma$ : desvio padrão;  $n$ : numero de replicados

Os tempos de ativação maiores estão associados a uma maior perda de massa. Observando a Tabela 3.1 pode-se verificar que, em relação aos carvões obtidos por ativação física, o carvão CC.CO2.1 apresenta rendimentos superiores ao carvão CC.CO2.2, sendo de esperar que o último apresente uma maior área superficial e volume poroso, como se poderá confirmar mais à frente na secção dos resultados das caracterizações texturais.

Em relação aos CAs impregnados, estes apresentam rendimentos superiores aos observados nos CAs resultantes de ativações físicas. Tal facto poderá estar relacionado com o elevado teor de cinzas presentes no digerido (LDMW), como se verá mais adiante, o qual foi usado como um dos precursores intervenientes nestes CAs. As temperaturas de ativação foram inferiores à temperatura de volatilização dos minerais existentes nas cinzas, não sendo, portanto, de esperar a ocorrência de degradação da fração mineral destes carvões, ficando esta concentrada no carvão resultante. Dentro deste grupo de carvões, a amostra CAR-C.LDMW apresenta rendimentos superiores, possivelmente devido ao facto de um dos precursores utilizados – o carbonizado de carolo de milho (CAR-C), ter sido sujeito a um passo de carbonização prévia, cujo rendimento foi de 24,9 ± 0,7 %.

## 3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS (PRECURSORES E CARVÕES ATIVADOS)

---

### 3.2.1. ANÁLISE PRÓXIMA

Na Tabela 3.2 encontram-se registados os resultados da análise próxima das amostras utilizadas ao longo deste estudo (precursores e carvões ativados).

Observando a Tabela 3.2 pode-se concluir que os resultados obtidos para o CC estão em linha com o encontrado na bibliografia [40, 58, 59], isto é, o CC é caracterizado por reduzidos teores de cinza e carbono fixo e elevados valores de matéria volátil, característicos de material lenho-celulósico.

Relativamente à fração digerida do reator biológico de digestão anaeróbia (LDMW) – digerido, a análise próxima foi realizada tanto à amostra original líquida, como à amostra após secagem (condições de secagem iguais às aplicadas aos CAs impregnados, descrita na secção 2.1.4), até um teor de humidade de 3,9 % (Tabela 3.2). Esta redução significativa do teor de humidade teve como consequência um aumento acentuado no teor de cinzas, devido ao efeito de concentração. De realçar também o teor significativo de matéria volátil da amostra LDMW e o reduzido teor de carbono fixo, resultado da degradação biológica a que este material esteve sujeito no digestor anaeróbio.

Relativamente aos carvões ativados, a análise dos dados obtidos para as amostras comerciais (BG1 e H2S) revela valores bastante elevados de cinzas, propriedade que é determinante para o seu desempenho como adsorventes de  $H_2S$ , como se verá mais adiante.

Relativamente aos carvões ativados produzidos por ativação química, estes apresentam teores de cinza e de carbono fixo comparáveis aos CACs. Os elevados teores de cinzas do CC.LDMW e CAR-C.LDMW, face aos CAs do mesmo precursor sem impregnação, confirmam a incorporação do LDMW nos CAs impregnados.

Analisando os dados relativos aos carvões produzidos a partir de carolo de milho por ativação física, CC.CO2.1 e CC.CO2.2, pode-se concluir que a quantidade de voláteis face ao material de partida diminui consideravelmente, revelando uma conversão bem sucedida na carbonização, como se pode verificar no elevado teor de carbono fixo [60–64]. A amostra CC.CO2.2 apresenta maiores teores de cinza e menores teores de carbono fixo devido ao maior tempo de ativação sofrido, que fez com que o  $CO_2$  utilizado na ativação tenha oxidado mais carbono e concentrado mais cinzas no carvão final. A presença de teores reduzidos de matéria volátil nos carvões obtidos demonstra que as condições de ativação não poderiam ser mais severas do que as que foram usadas, pois poderiam comprometer a obtenção de CAs com rendimentos aceitáveis.



Tabela 3.2 - Análise Próxima dos precursores e carvões ativados (resultados apresentados na base húmida) ( $\bar{x} \pm \sigma$ ,  $n=2$ )

	Precursosores			CACs		CAs			
	CC	LDMW	LDMW Seco	BG1	H2S	CC. CO2.1	CC. CO2.2	CC. LDMW	CAR-C. LDMW
<b>Humidade</b> (% m/m)	8,7 $\pm$ 0,0	97,1	3,9 $\pm$ 0,0	0,9 $\pm$ 0,2	2,8 $\pm$ 0,0	5,6 $\pm$ 0,5	4,7 $\pm$ 0,2	3,1 $\pm$ 0,5	1,1 $\pm$ 0,3
<b>Matéria Volátil</b> (% m/m)	80,1 $\pm$ 0,8	1,46	44,5 $\pm$ 0,8	5,3 $\pm$ 0,1	5,3 $\pm$ 0,4	6,5 $\pm$ 0,2	6,8 $\pm$ 0,1	7,1 $\pm$ 0,2	4,5 $\pm$ 0,2
<b>Carbono Fixo</b> (%m/m)	9,1 $\pm$ 0,0	<0,1	0,8 $\pm$ 0,6	65,1 $\pm$ 0,3	62,2 $\pm$ 2,7	85,4 $\pm$ 0,2	83,6 $\pm$ 0,3	55,6 $\pm$ 1,8	69,8 $\pm$ 0,3
<b>Cinzas</b> (% m/m)	1,5 $\pm$ 0,0	1,44	51,4 $\pm$ 0,7	28,6 $\pm$ 0,1	30,0 $\pm$ 2,7	2,7 $\pm$ 0,2	5,0 $\pm$ 0,1	34,2 $\pm$ 1,4	24,7 $\pm$ 0,0

$\bar{x}$ : média;  $\sigma$ : desvio padrão;  $n$ : numero de replicados;

### 3.2.2. ANÁLISE ELEMENTAR

Os resultados obtidos na análise elementar das amostras utilizadas (precursores e carvões ativados) são apresentados na Tabela 3.3.

A análise elementar ao carolo de milho mostra a presença de elevados teores de carbono e oxigénio [59, 60], a qual é uma característica típica de biomassa lenho-celulósica com elevado conteúdo de matéria volátil.

Em relação à amostra LDMW, a análise elementar foi realizada tanto à amostra original líquida como à amostra após secagem, nas condições referidas acima. Em relação à amostra líquida destaca-se o reduzido teor de carbono e o elevado teor de oxigénio e hidrogénio, consequência do elevado teor de água desta amostra. Na amostra seca, observa-se um teor de carbono comparável ao do carolo do milho e realçam-se os elevados teores de heteroátomos, azoto e enxofre. O valor relativo ao oxigénio não foi calculado pois o balanço da equação 2.1 (ver materiais e métodos) não fecha. Tal pode dever-se à heterogeneidade da amostra e a massa de amostra utilizada nesta determinação (0,002 g), sendo necessário repetir esta determinação no trabalho futuro.

Relativamente aos carvões, destacam-se os valores mais elevados de azoto e oxigénio nos carvões produzidos no presente trabalho comparativamente aos carvões comerciais, indicativo da presença de grupos funcionais à superfície dos carvões resultantes de biomassa. A presença de enxofre no carvão comercial BG1 poderá indiciar uma origem mineral, pelo menos em parte, uma vez que o carvão comercial poderá ser um material compósito resultante da mistura de materiais de carbono de origem mineral e vegetal. O aumento do teor de azoto no carvão CC.CO2.2, em relação à amostra CC.CO2.1, pode indicar a estabilidade térmica de potenciais grupos funcionais presentes no carvão; o carvão produzido com maior tempo de ativação com CO<sub>2</sub> apresenta uma maior incorporação de oxigénio na sua estrutura.

Tabela 3.3 - Análise Elementar dos Precusores e Carvões Ativados (resultados apresentados na base seca isenta de cinzas)

	Precusores			CACs		CAs			
	Carolo Milho	LDMW	LDMW seco	BG1	H2S	CC. CO2.1	CC. CO2.2	CC. LDMW	CAR-C. LDMW
<b>Carbono (%)</b>	41,7	1,06	46,5	65,5	65,6	83,8	71,8	43,2	47,3
<b>Azoto (%)</b>	0,1	0,29	5,3	0,5	0,3	0,7	1,6	1,1	1,1
<b>Hidrogénio (%)</b>	5,6	7,56	5,9	0,4	0,9	1,1	1,1	0,5	0,2
<b>Enxofre (%)</b>	<LD	0,18	2,3	1,4	<LD	<LD	<LD	<LD	0,1
<b>Oxigénio (%)</b>	51,1	89,5	N/C	3,6	3,2	11,7	20,5	21,0	26,6

N/C: Não Calculado; LD: Limite de Detecção; LD S = 0,03 % m/m

### 3.2.3. PHPZC

Na Tabela 3.4 apresentam-se os valores obtidos do pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) para os carvões produzidos, bem como para os carvões comerciais.

Tabela 3.4 - pH no ponto de carga zero dos Carvões Ativados

	BG1	H2S	CC. CO2.1	CC. CO2.2	CC. LDMW	CAR-C. LDMW
$\text{pH}_{\text{pzc}}$	11,9	11,8	9,7	9,6	11,8	11,8

Ambos os carvões comerciais, BG1 e H2S, apresentam valores de pH bastante elevados, indicando carácter fortemente alcalino. Estes valores elevados de pH podem ser explicados pelo elevado teor de matéria inorgânica presente nestes carvões, possivelmente constituída por óxidos/hidróxidos metálicos [41].

Os CAs produzidos através de impregnação também apresentam valores bastante elevados de pH, na mesma ordem de grandeza dos CACs. Esta alcalinidade deve-se à incorporação significativa dos componentes inorgânicos provenientes do digerido, LDMW, no carvão final.

Os CAs resultantes da ativação física do carolo de milho apresentam valores de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  semelhantes entre si, apresentando também carácter básico, apesar de não ser tão acentuado em comparação com os outros dois grupos de carvões analisados. Os dados obtidos vão de encontro aos resultados apresentados na literatura, que indica que carvões resultantes de biomassa ativada fisicamente apresentem comportamento alcalino [19, 60].

### 3.2.4. DENSIDADE APARENTE

Na Tabela 3.5 são apresentados os resultados da determinação da densidade aparente das amostras.

Tabela 3.5 - Densidade Aparente dos Precusores e Carvões Ativados ( $\bar{x} \pm \sigma$ ,  $n=3$ )

	Precusores		CACs		CAs			
	Carolo Milho	LDMW seco	BG1	H2S	CC. CO2.1	CC. CO2.2	CC. LDMW	CAR-C. LDMW
<b>Densidade aparente</b> (g/cm <sup>3</sup> )	0,146 ± 0,004	0,518 ± 0,012	0,307 ± 0,021	0,341 ± 0,002	0,233 ± 0,012	0,202 ± 0,005	0,177 ± 0,024	0,213 ± 0,029

$\bar{x}$ : média;  $\sigma$ : desvio padrão;  $n$ : numero de replicados

A densidade aparente dos carvões ativados varia normalmente entre os 200 e 650 kg/m<sup>3</sup> [65]. A densidade aparente varia com a origem dos precusores, processos de ativação e com a granulometria. Por norma, os carvões de origem em biomassa apresentam densidades aparentes inferiores.

Analisando a Tabela 3.5 pode-se observar que todos os CAs produzidos ao longo deste trabalho, a partir de carolo milho e/ou digerido, têm valores inferiores aos da densidade aparente dos carvões ativados comerciais, CAC.

### 3.2.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica permite obter informação sobre o comportamento dos materiais em condições pirolíticas (ausência de oxigénio). As variações de massa registadas com o aumento da temperatura representam a degradação dos componentes das amostras. A degradação térmica da biomassa em ambiente inerte está dividida em vários patamares de temperatura, cada um deles associado à degradação de um constituinte específico: (a) até aos 100 °C dá-se a remoção da humidade presente na amostra; (b) entre os 100 e os 250 °C, os extrativos presentes começam a decompor-se; (c) dos 250 °C até aos 400 °C dá-se a degradação da hemicelulose (220-315 °C) e celulose (315-400 °C); (d) acima dos 400 °C observa-se principalmente a degradação da lenhina que é dos constituintes termicamente mais estáveis [66, 67]. Na Figura 3.1 apresentam-se os resultados da análise termogravimétrica dos precursores utilizados.

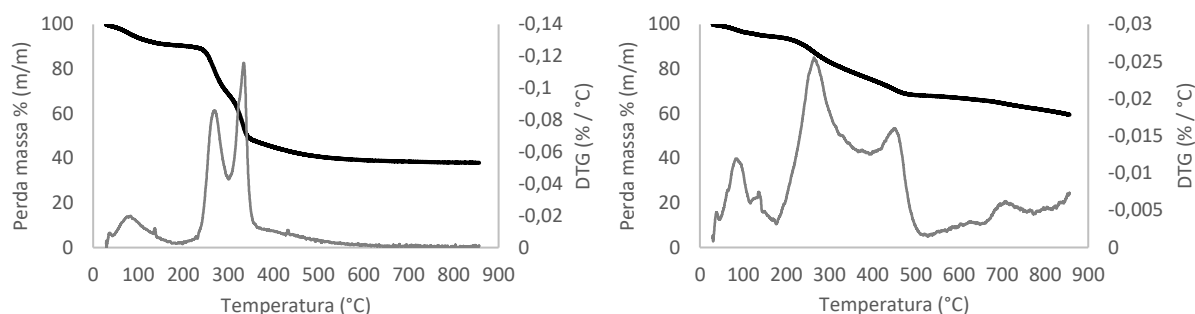


Figura 3.1 - Análise Termogravimétrica do Carolo de Milho (esquerda) e do LDMW seco (direita); a preto – curva termogravimétrica, a cinzento - curva DTG

A curva DTG do carolo de milho (CC) regista 3 picos de perda de massa. O primeiro pico, por volta dos 100 °C, está associado à evaporação da água presente na amostra; o segundo pico, por volta dos 260 °C, representa a decomposição da hemicelulose; aos 350 °C regista-se outro pico, associado a degradação da celulose e ao início da remoção da lenhina [41, 63, 64]. Até aos 600 °C regista-se ainda uma pequena perda de massa, associada à degradação da lenhina, que no carolo de milho tem pouca expressão, apenas 15 % m/m, enquanto que a celulose e hemicelulose, em conjunto, representam 84 % m/m do carolo de milho [68], explicando os dois primeiros picos. A partir de 600 °C não há registo de variação da massa, ocorrendo apenas carbonização, restando cerca de 38 % (m/m) de carbonizado a 850 °C.

Analisando as curvas obtidas para o precursor LDMW seco (Figura 3.1), pode-se observar novamente 3 picos principais na curva DTG. Estes estão associados à degradação dos mesmos componentes lenhocelulósicos: o primeiro pico está relacionado com a remoção da água presente na amostra; o segundo ponto de inflexão da curva está associado com a degradação da hemicelulose e componentes semi-voláteis; o 3º pico, mais perto do 500 °C, está associado à degradação de celulose e lenhina. Acima de 500 °C e até aos 850 °C continua a registar-se perda de massa, que apesar de pouco significativa (10 %), indica que a lenhina que não é degradada durante a digestão anaeróbia [41, 69, 70], continua a ser convertida a temperaturas mais elevadas.

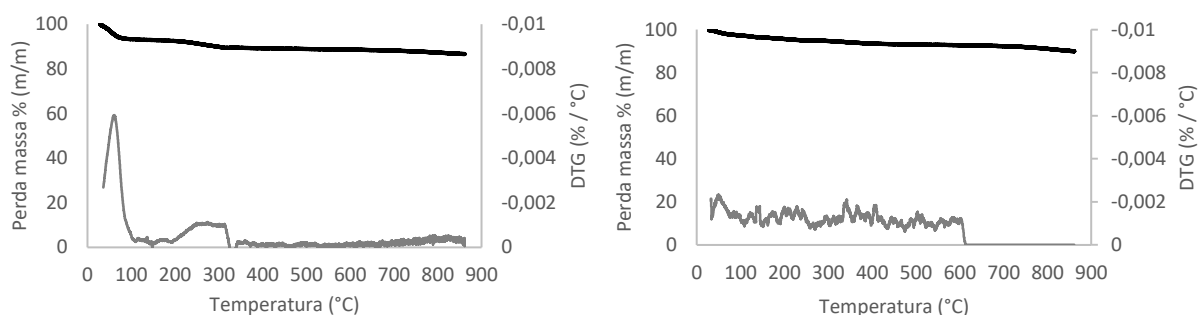


Figura 3.2 - Análise Termogravimétrica da amostra CC.CO2.1 (esquerda) e da amostra CC.CO2.2 (direita); a preto - curva termogravimétrica, a cinzento - curva DTG

Observando-se as curvas derivadas da perda de massa dos CAs ativados fisicamente (Figura 3.2), pode-se concluir que estas amostras são termicamente estáveis na gama de temperaturas estudada, com perdas de massa de apenas 10%, aproximadamente. Regista-se um pequeno pico até aos 100 °C, associado à perda de água presente nos carvões. O carvão CC.CO2.1 apresenta um pequeno pico entre os 250 e os 350 °C, que está relacionado com a degradação de alguma matéria orgânica que não tenha sido transformada durante o processo de ativação. O carvão CC.CO2.2 não regista este pico devido a um processo de ativação mais longo, associado a maiores taxas de remoção de massa.

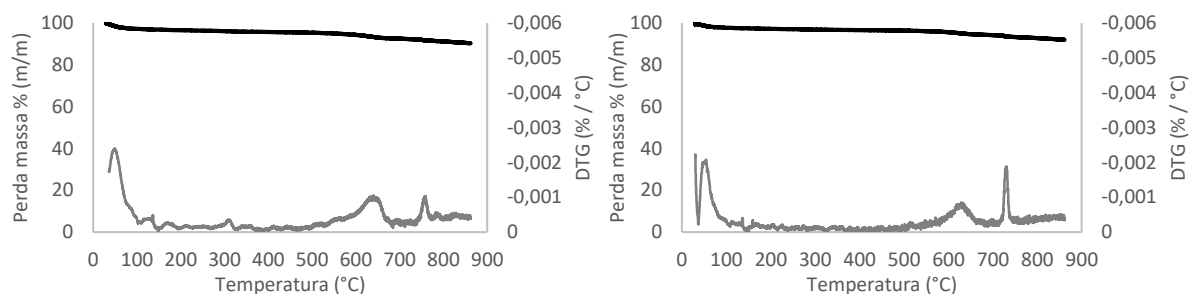


Figura 3.3 - Análise Termogravimétrica da amostra H2S (esquerda) e da amostra BG1 (direita); a preto - curva termogravimétrica, a cinzento - curva DTG

A análise da curva DTG dos carvões ativados comerciais (Figura 3.3) revela que ambas as amostras apresentam estrutura e matriz semelhante. A informação mais importante que se pode retirar desta

análise é a estabilidade térmica destes materiais, pois a perda de massa é inferior a 10% até aos 850 °C. Contudo, registam-se 3 picos na curva DTG: o primeiro, entre os 50 e os 100 °C, que está associado com a libertação da humidade presente nas amostras; o 2º pico, por volta dos 650 °C, pode estar associado à decomposição de alguns grupos funcionais orgânicos na superfície dos CAs; o pico junto dos 800 °C pode estar associado com a decomposição de algumas espécies inorgânicas existentes nas amostras [46, 71].

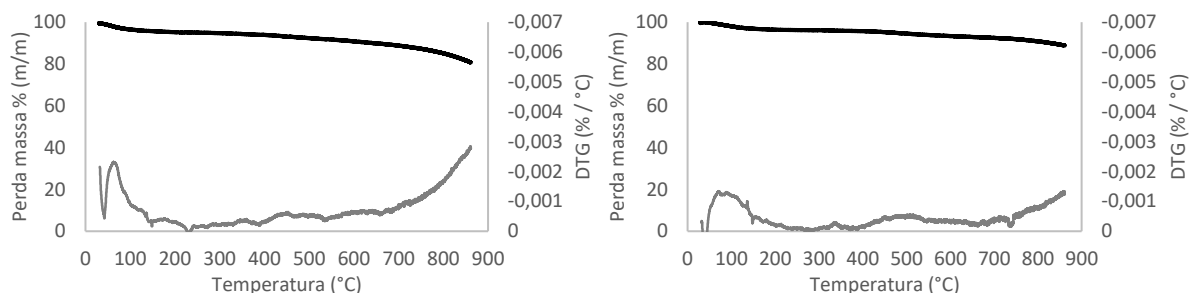


Figura 3.4 - Análise Termogravimétrica da amostra CC.LDMW (esquerda) e da amostra CAR-C.LDMW (direita); a preto - curva termogravimétrica, a cinzento - curva DTG

As curvas DTG da Figura 3.4, representantes das amostras de carvão impregnadas, permitem concluir que estes CAs apresentam alguma estabilidade térmica, com perdas de massa na casa dos 15-20%, até aos 850 °C. As curvas apresentam um pico perto dos 100 °C, associado a libertação da água presente nas amostras. A perda de massa associada a temperaturas acima dos 700 °C pode estar relacionado com a degradação e/ou transformação dos componentes inorgânicos presentes nestas amostras que são muito ricas em material inorgânico [46, 71, 72].

### 3.2.6. CONTEÚDO MINERAL

A Tabela 3.6 apresenta os dados relativos ao conteúdo mineral das amostras estudadas. Os principais elementos metálicos encontrados no carolo de milho (CC) são os seguintes: Al, Ca, K, Mg, Si e Zn, em conformidade com os valores encontrados na literatura [58, 73].

Tabela 3.6 - Caracterização Mineral das Amostras Seleccionadas (resultados apresentados na base seca)

Elemento Químico (mg/kg)	Precusores		CACs	
	Carolo Milho	LDMW seco	H2S	BG1
<b>Al</b>	2731	3140	21778	19752
<b>Ca</b>	1012	3771	32310	26961
<b>Fe</b>	86	1406	11264	14443
<b>K</b>	7632	59579	1129	1708
<b>Mg</b>	2970	3055	3900	3345
<b>Cd</b>	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Cr</b>	5	10	18	19
<b>Cu</b>	<LD	21	23	19
<b>Mn</b>	4	39	279	144
<b>Na</b>	342	2753	257	210
<b>Ni</b>	<LD	6	7	6
<b>Pb</b>	<LD	11	13	11
<b>Se</b>	<LD	45	22	27
<b>Si</b>	2506	1840	4842	5525
<b>Sn</b>	<LD	9	10	9
<b>Zn</b>	1537	1100	727	560

LD: Limite de Detecção; LD Cd = 0,04 mg/kg; LD Cu = 0,37 mg/kg; LD Ni = 0,39 mg/kg; LD Pb = 0,05 mg/kg; LD Se = 0,49 mg/kg; LD Sn = 0,04 mg/kg

Relativamente à amostra de digerido, LDMW, devido ao seu elevado teor em cinzas, cerca de 51% m/m, este precursor apresenta quantidades elevadas de metais, assumindo relevância os metais com propriedades catalíticas, como o Fe, Ca, Mg e Zn [74]. De referir ainda a elevada quantidade de potássio (59,6 g/kg) presente nesta amostra, provavelmente devido à possível origem vegetal do substrato de alimentação do bioreator e também à presença em grandes quantidades de Al, Na e Si face ao encontrado na bibliografia [75, 76]. Mais adiante destacar-se-á a importância que estes elementos metálicos têm na remoção de H<sub>2</sub>S [74, 77–80].

Analisando os dados obtidos para os carvões comerciais, BG1 e H2S, observa-se um conteúdo mineral significativo, como seria de esperar face ao elevado teor de cinzas destes carvões (cerca de 30%). Os metais com maior expressão mássica são o Al, Ca, Fe, K, Mg e Si. Estes metais explicam o poder catalítico de conversão do H<sub>2</sub>S que estes CACs apresentam, como se verá mais à frente [40, 45, 74, 81].



### 3.2.7. DIFRAÇÃO DE PÓS POR RAIOS-X (XRPD)

As amostras com elevado teor de cinzas (BG1, H2S, LDMW seco, CC.LDMW e CAR-C.LDWM) foram submetidas a XRPD (Figuras 3.5 a 3.9).

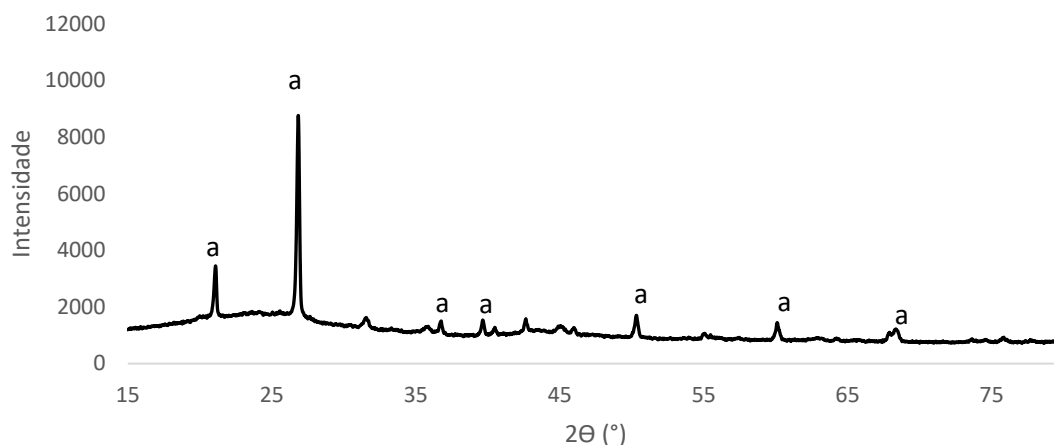


Figura 3.5 - Difrátogramas da amostra BG1. a: Picos ( $2\theta$ ) correspondentes a Quartzo ( $\text{SiO}_2$ )

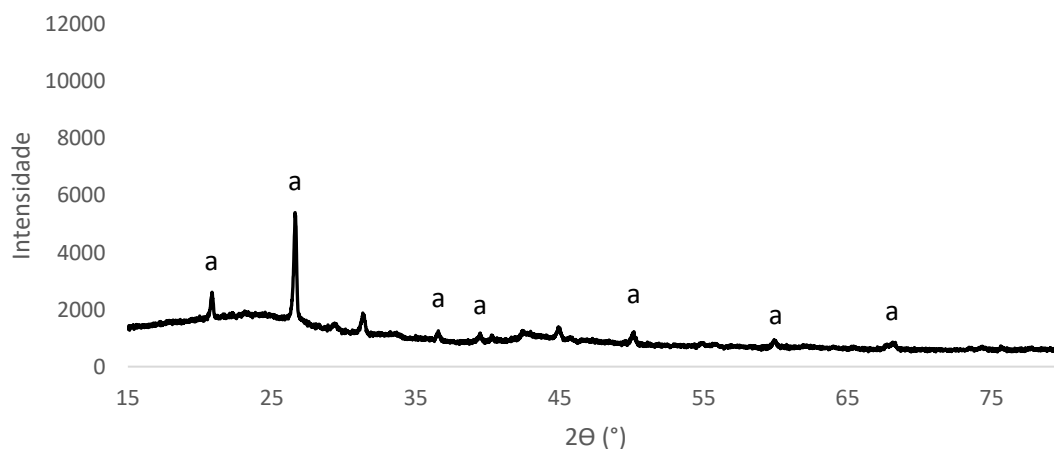


Figura 3.6 - Difrátogramas da amostra H2S. a: Picos ( $2\theta$ ) correspondentes a Quartzo ( $\text{SiO}_2$ )

Ambos os CACs apresentaram espectros bastante semelhantes, com sobreposição dos picos encontrados, o que é indicativo de estruturas cristalinas semelhantes (Figuras 3.5 e 3.6). Nos seus difratogramas foi identificado apenas Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) (a) o que é devido à sua elevada difração e abundância nas amostras, podendo ter ocultado a presença de outros minerais menos abundantes.

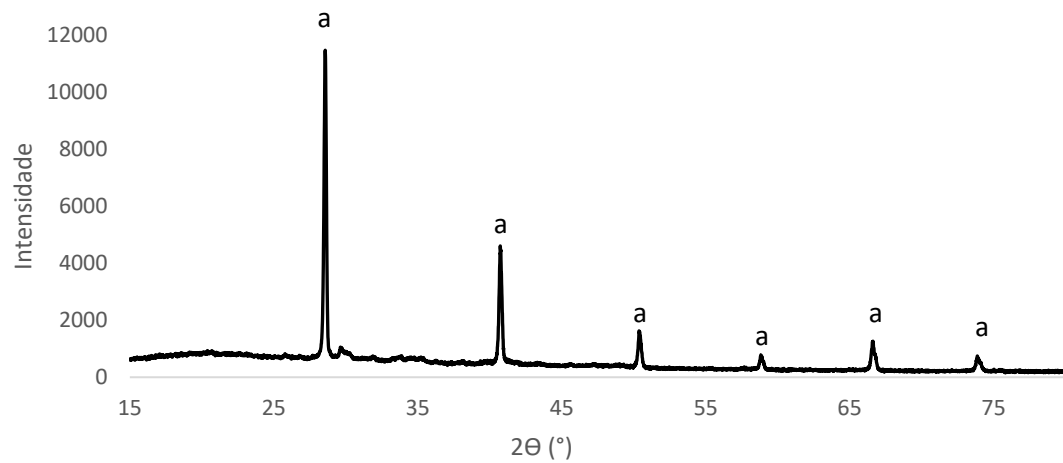


Figura 3.7 - Difratogramas da amostra LDMW seco. a: Picos ( $2\theta$ ) correspondentes a Silvite (KCl)

No difratograma da amostra LDMW seca (Figura 3.7), um dos precursores dos carvões impregnados, foi identificada Silvite (KCl) (a), o que indica que o potássio, ou uma fração deste mineral que se encontra presente em elevada concentração neste precursor, se apresenta na forma de cloreto.

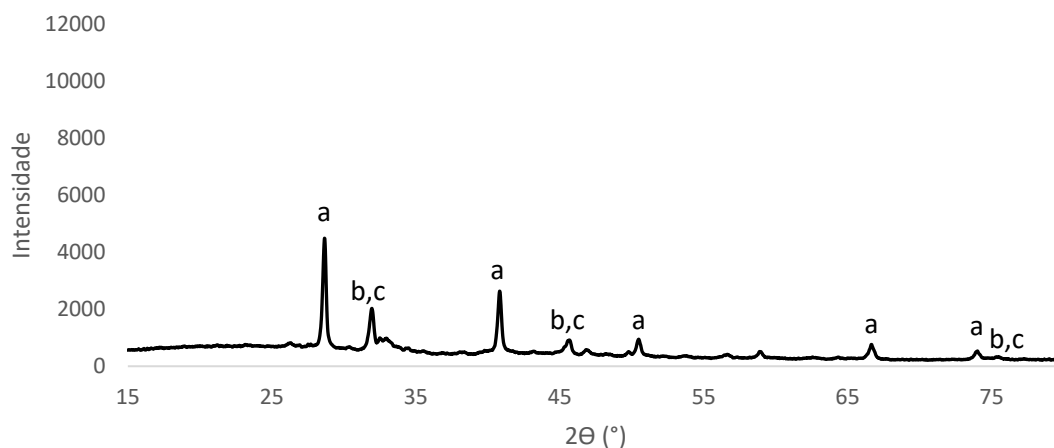


Figura 3.8 - Difratomogramas da amostra CC.LDMW. a: Picos ( $2\theta$ ) correspondentes a Silvite (KCl); b: Picos ( $2\theta$ ) correspondentes a Sulfureto de Cálcio (CaS); c: Picos ( $2\theta$ ) correspondentes a Halite (NaCl)

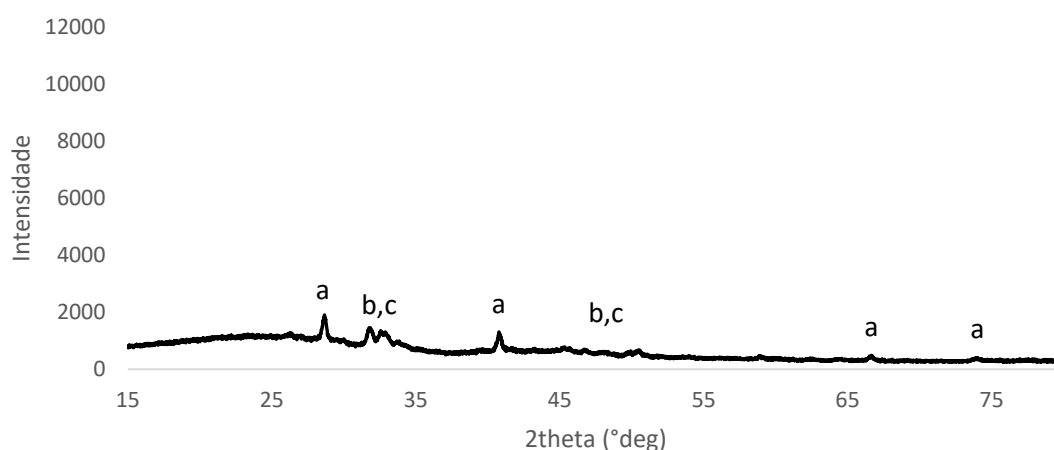


Figura 3.9 - Difratomogramas da amostra CC.LDMW (cima) e da amostra CAR-C.LDMW (baixo). a: Picos ( $2\theta$ ) correspondentes a Silvite (KCl); b: Picos ( $2\theta$ ) correspondentes a Sulfureto de Cálcio (CaS); c: Picos ( $2\theta$ ) correspondentes a Halite (NaCl)

A análise dos espectros dos CAs impregnados (Figuras 3.8 e 3.9) revela a presença de Silvite (KCl) (a) em ambos os carvões, confirmando assim que a impregnação do digerido foi bem sucedida e este se encontra incorporado nos carvões produzidos. Outro mineral presente nestes dois carvões ativados é o sulfureto de cálcio (CaS) (b), cuja origem será o precursor LDMW. Em ambos os carvões foi ainda identificado o mineral Halite (NaCl) (c).

### 3.2.8. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

Na Tabela 3.7 são apresentados os parâmetros texturais dos CAs, obtidos através da análise das isotérmicas de adsorção de  $N_2$ , a 77 K.

Tabela 3.7 - Parâmetros Texturais das Amostras de Carvão Ativado

	<b>BG1</b>	<b>H2S</b>	<b>CC. CO2.1</b>	<b>CC. CO2.2</b>	<b>CC. LDMW</b>	<b>CAR-C. LDMW</b>
<b>S<sub>BET</sub></b> (m <sup>2</sup> /g)	459	483	630	896	38,0	8,0
<b>V<sub>micro</sub></b> (cm <sup>3</sup> /g)	0,10	0,10	0,21	0,33	0,01	N/C
<b>V<sub>total</sub></b> (cm <sup>3</sup> /g)	0,40	0,38	0,25	0,38	0,02	0,01
<b>V<sub>meso</sub></b> (cm <sup>3</sup> /g)	0,30	0,28	0,015	0,05	0,01	0,01

N/C: Não Calculado

Analisando os dados obtidos pode-se concluir que as características texturais dos CAs variam entre os grupos de amostras (CAC, ativação física e ativação química). Contudo, dentro do próprio grupo os resultados são semelhantes.

Os carvões comerciais apresentam áreas específicas aparentes ( $S_{BET}$ ) semelhantes, 459 e 483 m<sup>2</sup>/g, em linha com o encontrado na literatura [46]. Em relação ao volume poroso total, os CACs exibem os valores mais elevados das amostras analisadas, sendo grande parte deste volume constituído por mesoporos.

Os CAs resultantes de ativação física do carolo de milho, CC.CO2.1 e CC.CO2.2, apresentam áreas específicas aparentes de 630 e 896 m<sup>2</sup>/g, respetivamente, superiores às áreas obtidas para os carvões comerciais e aos valores encontrados na bibliografia para CAs com o mesmo precursor e processo de ativação [48]. Relativamente ao volume poroso, este grupo de CAs tem volumes totais ligeiramente inferiores aos CACs, mas com maior expressão na fração microporosa. O CC.CO2.2 apresenta valores superiores face ao seu análogo, devido ao tempo de ativação superior a que foi sujeito.

As impregnações resultaram em CAs com reduzida porosidade. Áreas específicas aparentes de 38 e 8 m<sup>2</sup>/g, para o CC.LDMW e CAR-C.LDMW, respetivamente, são muito reduzidas para carvões ativados e estão mais em linha com os valores encontrados na literatura para carbonizados [41, 44, 45, 47]. Os volumes porosos são bastante baixos, confirmando o fraco desenvolvimento das características porosas, mas ainda assim o carvão CC.LDMW apresenta uma maior fração de volume microporoso.

Na Figura 3.10 apresentam-se as isotérmicas de N<sub>2</sub> das amostras BG1 (esquerda) e H2S (direita).

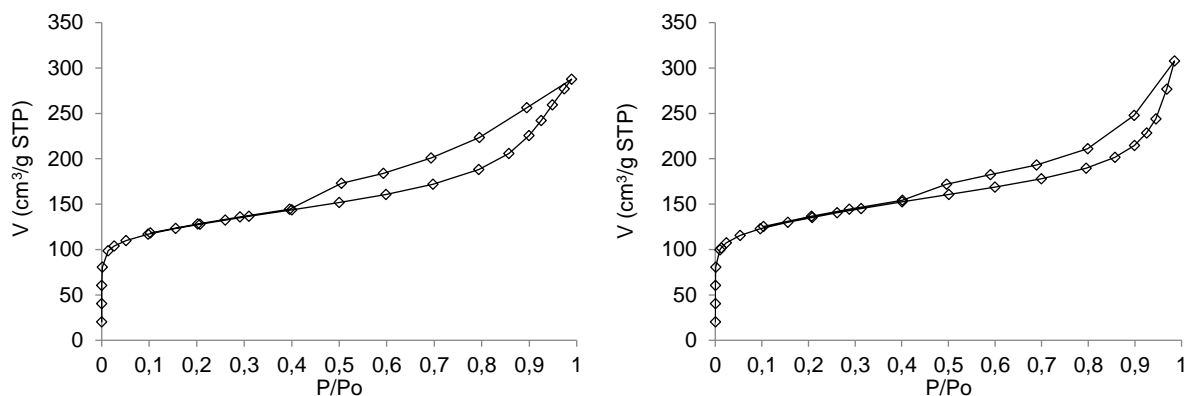


Figura 3.10 - Isotérmicas de  $N_2$  da amostra BG1 (esquerda) e da amostra H2S (direita)

Observando a Figura 3.10, pode-se constatar que, segundo a classificação das isotérmicas pela IUPAC [26], ambos os CACs apresentam isotérmicas do tipo II, características de materiais não porosos ou macroporosos. No entanto, a presença de histerese é indicativa da existência de mesoporos. A histerese, em ambos os casos, é do tipo H3, representativa de agregados não-rígidos de partículas lamelares, dando origem a poros em fenda.

Na Figura 3.11 apresenta-se as isotérmicas de  $N_2$  dos CAs ativados fisicamente.

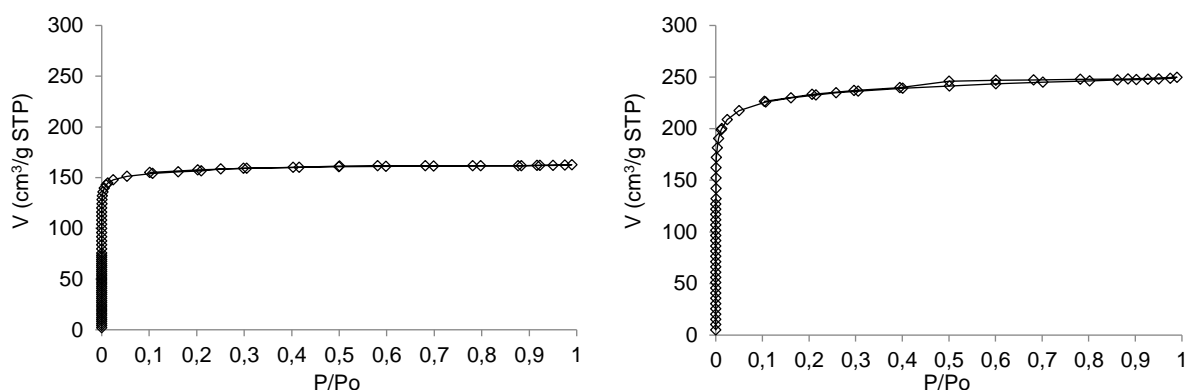


Figura 3.11 - Isotérmicas de  $N_2$  da amostra CC.CO2.1 (esquerda) e da amostra CC.CO2.2 (direita)

Analisando as isotérmicas dos carvões CC.CO2.1 e CC.CO2.2 (Figura 3.11), pode-se classificar ambas as isotérmicas como sendo do tipo I(a) segundo a classificação da IUPAC [26]. Estas isotérmicas são indicativas de sólidos microporosos com microporos significativamente estreitos (abertura < 1 nm). Ambas as curvas apresentam histereses muito estreitas, que podem ser classificadas como sendo do tipo H4, características de poros estreitos em fenda.

As isotérmicas de  $N_2$  relativas às amostras CC.LDMW e CAR-C.LDMW são apresentadas na Figura 3.12.

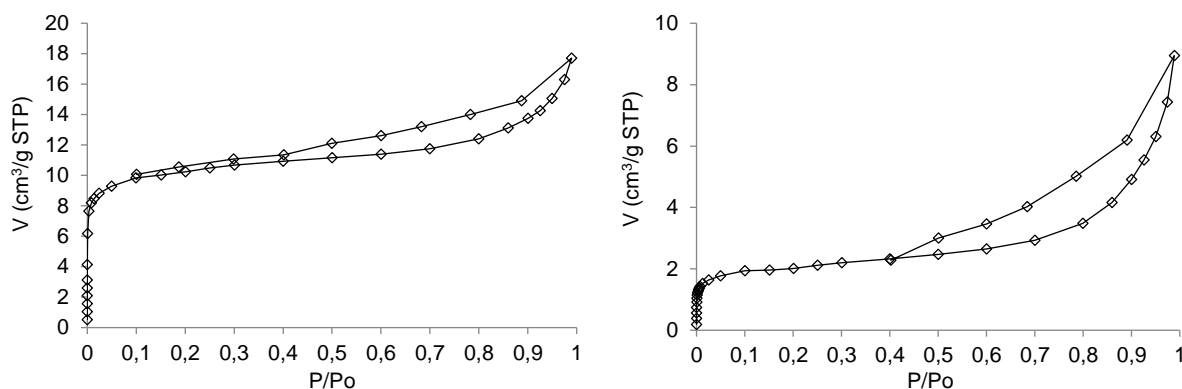


Figura 3.12 - Isotérmicas de  $N_2$  da amostra CC.LDMW (esquerda) e da amostra CAR-C.LDMW (direita)

Tendo por base a classificação da IUPAC [26], as isotérmicas de  $N_2$  dos carvões CC.LDMW e CAR-C.LDMW (Figura 3.12) indicam que estas amostras apresentam uma estrutura porosa semelhante às amostras de carvões comerciais: materiais meso e macroporosos com poros em fenda. No entanto, o volume de  $N_2$  adsorvido é muito reduzido em toda a gama de pressões relativas o que indica uma baixa área específica aparente, de acordo com os resultados da Tabela 3.7.

### 3.2.9. MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO COM ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (SEM – EDS)

Analisando as imagens obtidas para todas as amostras (Figuras 3.13 a 3.18) pode-se observar que estamos perante 3 grupos de CAs com características diferentes: os carvões comerciais apresentam a morfologia típica de um carvão mineral com muitas espécies minerais na sua superfície. Os CAs resultantes de ativação física do carolo de milho mostram um desenvolvimento acentuado da sua estrutura porosa. Os carvões resultantes da impregnação com digerido líquido, LDMW, apresentam morfologia semelhante à dos carvões comerciais com estrutura bastante heterogénea e muitos agregados inorgânicos à superfície.

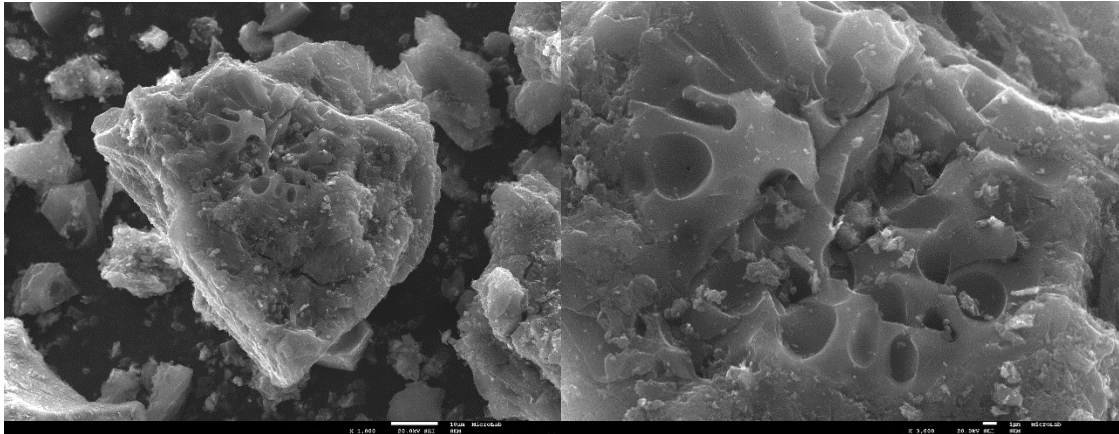


Figura 3.13 - SEM da amostra BG1 com ampliação de 1000x (esquerda) e 3000x (direita).

Analisando as imagens relativas ao BG1 pode-se observar que este CA apresenta uma estrutura heterogênea, característica de carvões minerais. Na imagem com maior ampliação torna-se aparente a presença de minerais na sua superfície. Visto que este equipamento também é capaz de realizar espectroscopia de energia dispersiva, foram selecionadas duas zonas no carvão para serem analisadas, uma zona em que predominam espécies minerais e outra zona que aparenta ser mais carbonácea. O espectro obtido (Anexo 1) na zona rica em minerais mostra a presença de Fe, Mg, Ca, Al e Si, o que está de acordo com a análise ao conteúdo mineral (Tabela 3.6) que mostrou estes elementos metálicos como sendo predominantes neste carvão. O espectro EDS mostra também a presença de oxigénio (O), sugerindo a presença de óxidos metálicos na superfície do carvão. O espectro EDS (Anexo 1) obtido na outra zona selecionada confirma a predominância de carbono em relação aos outros elementos, sendo também possível observar a presença de enxofre, indo de encontro à análise elementar.

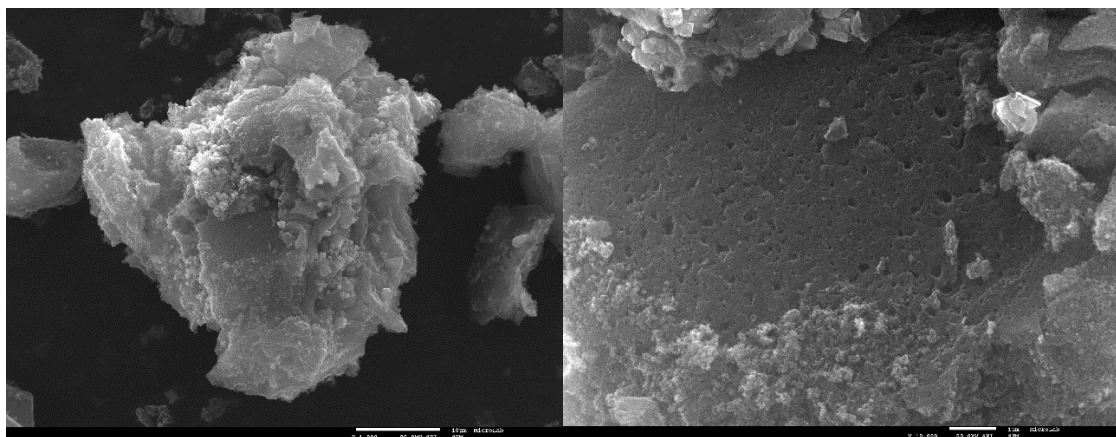


Figura 3.14 - SEM da amostra H2S com ampliação de 1800x (esquerda) e 10000x (direita).

Observando as imagens do carvão comercial H2S (Figura 3.14), regista-se uma estrutura morfológica semelhante à do carvão BG1. O espectro EDS (Anexo 2) resultante da zona selecionada desta amostra revela a presença de Si, Al, Ca, Mg como elementos metálicos, estando de acordo com o seu conteúdo mineral (Tabela 3.6). Observa-se também a presença de carbono (C) e oxigénio (O),

indicativo da existência de óxidos. De notar ainda a presença de enxofre (S) neste carvão, que não havia sido detetado na análise elementar, confirmando igualmente a origem mineral do mesmo.

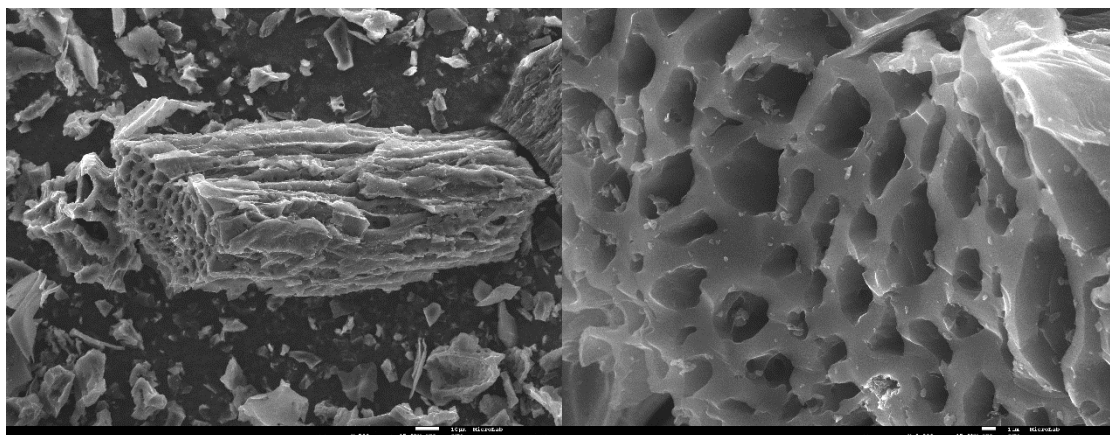


Figura 3.15 - SEM da amostra CC.CO2.1 com ampliação de 500x (esquerda) e 3000x (direita).

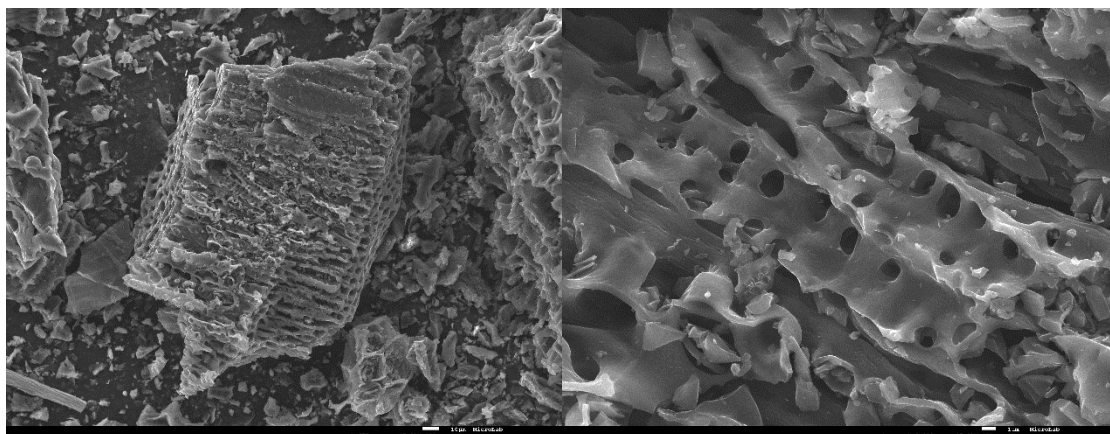


Figura 3.16 - SEM da amostra CC.CO2.2 com ampliação de 350x (esquerda) e 3000x (direita).

As imagens obtidas dos carvões CC.CO2.1 e CC.CO2.2 (Figuras 3.15 e 3.16) são bastante semelhantes entre si, revelando uma estrutura porosa bem desenvolvida, o que está de acordo com os resultados obtidos pelas isotérmicas de adsorção de  $N_2$ . A sua estrutura revela-se mais homogênea em comparação com os carvões comerciais.



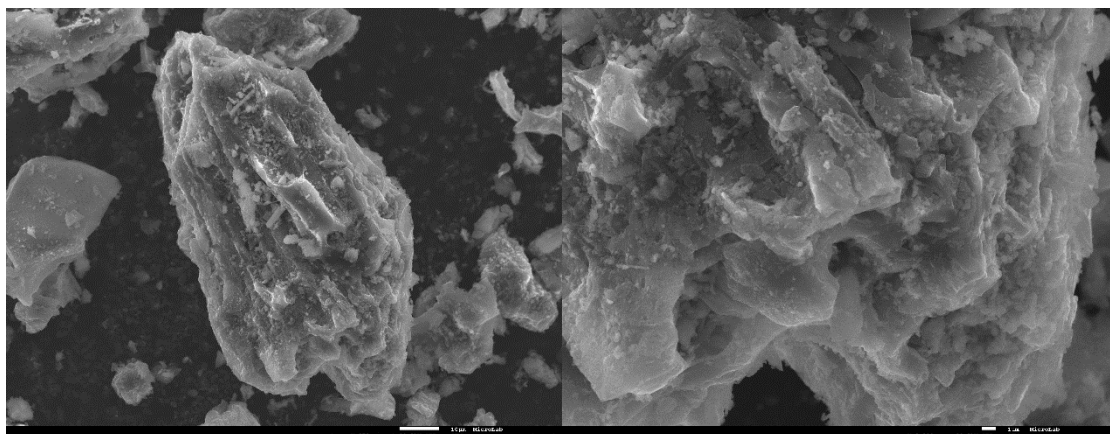


Figura 3.17 - SEM da amostra CC.LDMW com ampliação de 850x (esquerda) e 3000x (direita).

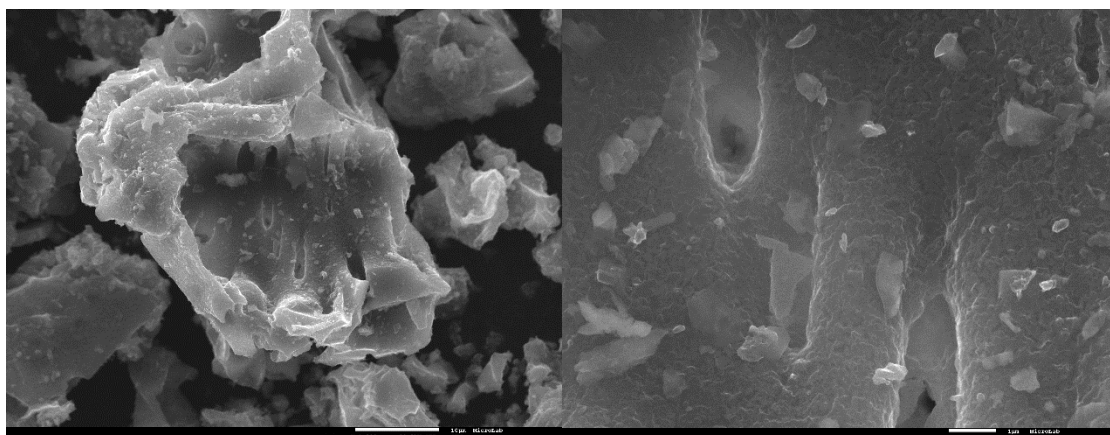


Figura 3.18 - SEM da amostra CAR-C.LDMW com ampliação de 1800x (esquerda) e 5000x (direita).

Observando as imagens dos carvões de carolo de milho impregnados com digerido líquido (Figuras 3.17 e 3.18) pode-se concluir que as suas estruturas são bastante semelhantes entre si e semelhantes à dos carvões comerciais, apresentando uma estrutura porosa pouco desenvolvida e superfície significativamente heterogênea. Observa-se, na superfície das partículas, zonas mais claras que correspondem a agregados inorgânicos. Os espectros EDS (Anexos 3 e 4) permitiram identificar que as espécies presentes nestes agregados correspondem maioritariamente a Cl, K, Na e Ca. Este resultado vai de encontro ao obtido na análise por XRPD (Figuras 3.8 e 3.9), mostrando que a maior parte das espécies inorgânicas presentes nestes carvões estarão na forma de cloretos. No entanto, os espectros EDS mostram também a presença de O e P, indicativo da existência de óxidos e fosfatos.

### 3.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE H<sub>2</sub>S

#### 3.3.1. CAPACIDADE ADSORÇÃO

O método normalizado mais utilizado para avaliar o desempenho de CAs como agentes de remoção de H<sub>2</sub>S é o referido na norma ASTM D6646 [57]. Este método é aplicável a correntes de ar

húmido com uma concentração de 10 000 ppmv de  $H_2S$ . Posteriormente, é medido o tempo de rutura para concentrações de  $H_2S$  de 50 ppmv. Geralmente, estes ensaios decorrem ao longo de horas ou dias. Contudo, este método foi desenhado para elevadas concentrações de  $H_2S$ , pelo que em concentrações inferiores, o ensaio descrito pela norma pode não refletir o verdadeiro desempenho do adsorvente [57, 82].

Neste trabalho não foram utilizadas exatamente as mesmas condições experimentais descritas na norma ASTM D6646, nomeadamente, a mistura de gases a tratar, a concentração inicial de  $H_2S$  e  $O_2$ , caudal de gás e volume de adsorvente. Foi utilizado uma amostra de gás “real”, ou seja, biogás produzido num digestor anaeróbio, e os restantes parâmetros experimentais foram todos de menor valor. Contudo, todos os ensaios realizados foram efetuados nas mesmas condições, pelo que estes dados são coerentes entre si, passíveis de serem utilizados para avaliar o desempenho dos CAs estudados neste trabalho, podendo ainda discutir-se os resultados obtidos com os existentes na bibliografia [72, 83].

O desempenho dos CAs produzidos é comparado com o desempenho obtido com os carvões ativados comerciais, CACs, que têm o seu comportamento bem descrito quer na literatura, quer pela empresa que os forneceu [46, 84, 85]. A Tabela 3.8 apresenta para cada um dos CAs ensaiados as características do biogás utilizado, as massas de carvão/adsorvente utilizadas e os resultados dos ensaios de adsorção em coluna expressos em capacidade de adsorção no ponto de rutura ( $mg H_2S/g CA$ ).

Tabela 3.8 - Caracterização do Biogás Utilizado em cada Ensaio de Adsorção; Parâmetros dos Ensaios de Adsorção; Capacidades de Adsorção de H<sub>2</sub>S.

	BG1	H2S	CC. CO2.1	CC. CO2.2	CC. LDMW	CAR-C. LDMW
H <sub>2</sub> S (ppmv)	1160	1090	1160	1450	1740	1210
CH <sub>4</sub> (% v/v)	51,7	52,9	50,6	49,5	49,0	52,5
CO <sub>2</sub> (% v/v)	48,2	47,0	49,3	50,4	50,9	47,4
O <sub>2</sub> (% v/v)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
CO (ppmv)	12	7	12	18	23	16
H <sub>2</sub> (ppmv)	122	102	105	197	217	161
H <sub>2</sub> O (% m/v)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Massa CA (mg)	506	507	501	513	522	513
C/C <sub>0</sub> max (%)	70	77	22	7	80	93
T Rutura (min:s)	0:22	0:14	0:28	0:32	0:14	0:11
T Ensaio (min:s)	26:44	24:34	28:48	16:04	39:51	12:42
Eficiência Remoção de H <sub>2</sub> S (%)	30	23	78	93	20	7
Capacidade de adsorção no ponto de rutura (mg H <sub>2</sub> S/g CA)	0,54	0,26	1,21	2,29	1,22	0,58

Massa CA: Massa de carvão ativado colocada na coluna.

C/C<sub>0</sub>: Razão entre a concentração de H<sub>2</sub>S à saída da coluna e a concentração de H<sub>2</sub>S inicial

T Rutura: Tempo necessário para atingir a rutura de 50 ppmv de H<sub>2</sub>S

T Ensaio: Tempo total sob o qual a coluna esteve sujeita a fluxo de Biogás

Analisando a Tabela 3.8, verifica-se que os carvões ativados comerciais apresentaram os valores mais baixos na capacidade de remoção de H<sub>2</sub>S no ponto de rutura, revelando que os CAs produzidos ao longo deste trabalho apresentam desempenho bastante promissor.

As capacidades de remoção de H<sub>2</sub>S dos CAC foram significativamente inferiores aos valores reportados na literatura (H<sub>2</sub>S: 9 mg/g) [46] e na brochura do empresa que os comercializa (BG1: 320 mg/g; H<sub>2</sub>S: 600 mg/g) [84–86]. Estes carvões fazem a remoção de H<sub>2</sub>S através de fenómenos catalíticos [45, 49, 87–89] que dominam face aos fenómenos de adsorção física, devido à sua baixa microporosidade e área específica. O desempenho destes carvões é bastante superior na presença de H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> no gás [46], que servem como agentes oxidantes de H<sub>2</sub>S, mediados pela presença dos elementos inorgânicos existentes na superfície destes carvões. No entanto, como referido anteriormente, para efeitos de "upgrading" do biogás, este não pode conter água nem oxigénio, pelo que os ensaios de rutura foram realizados com o biogás com um reduzido teor de água (0,001% m/v) e sem oxigénio (<0,1% v/v).

Os CAs, resultantes de ativação física do carolo de milho, foram os que apresentaram os melhores resultados. O CC.CO2.1 apresenta capacidades de adsorção de  $H_2S$  de 1,21 mg/g, o que face ao BG1 e  $H_2S$  representa um acréscimo de 124% e 365%, respetivamente. O CA CC.CO2.2 foi o que melhores resultados obteve ao longo do estudo, com capacidades de adsorção de 2,29 mg/g, representando um acréscimo de 324% face ao carvão BG1 e de 780% face ao carvão  $H_2S$ . Estes resultados mostram-se bastante promissores para estes carvões produzidos, pois comparativamente aos CAC, que a nível comercial são os que apresentam melhores capacidades de adsorção, apresentam um desempenho bastante superior [46]. A elevada microporosidade e área específica destes CAs poderá estar na origem do seu elevado desempenho. Os níveis reduzidos de matéria inorgânica nestes carvões sugerem a baixa possibilidade de ocorrência de fenómenos catalíticos.

Os CAs produzidos por impregnação/ativação química apresentam capacidades de adsorção inferiores aos de ativação física, mas superiores aos CAC estudados. Tendo em conta a sua análise textural, que revelou carvões pouco porosos, e a sua caracterização química, que demonstrou serem ricos em agregados inorgânicos, existe a forte possibilidade da matéria mineral ser o principal interveniente no processo de remoção do  $H_2S$  com estes carvões. As diferenças entre as capacidades de adsorção entre os dois CAs e entre estes e os carvões comerciais parece ser diretamente dependente do teor de cinzas.

A Figura 3.19 apresenta as curvas de rutura dos CAs ensaiados (apesar dos ensaios terem a duração de cerca de 20 min, representa-se apenas as curvas até 5 min = 300 s). Como se pode observar, nenhum dos ensaios chegou à completa saturação do adsorvente. Todos as amostras ensaiadas apresentaram um comportamento em que estabelecem um patamar ( $C/C_0$  max, apresentado na Tabela 3.8), parecendo estabilizar o seu comportamento, sugerindo um possível estado de “semi-equilíbrio”. O ponto de rutura das curvas ocorre rapidamente, devido às pequenas massas de adsorvente utilizadas [78]. Os declives das curvas estão associados aos coeficientes de transferência de massa, pelo que um aumento no declive está associado a maiores velocidades de adsorção e menores limitações difusionais [90].

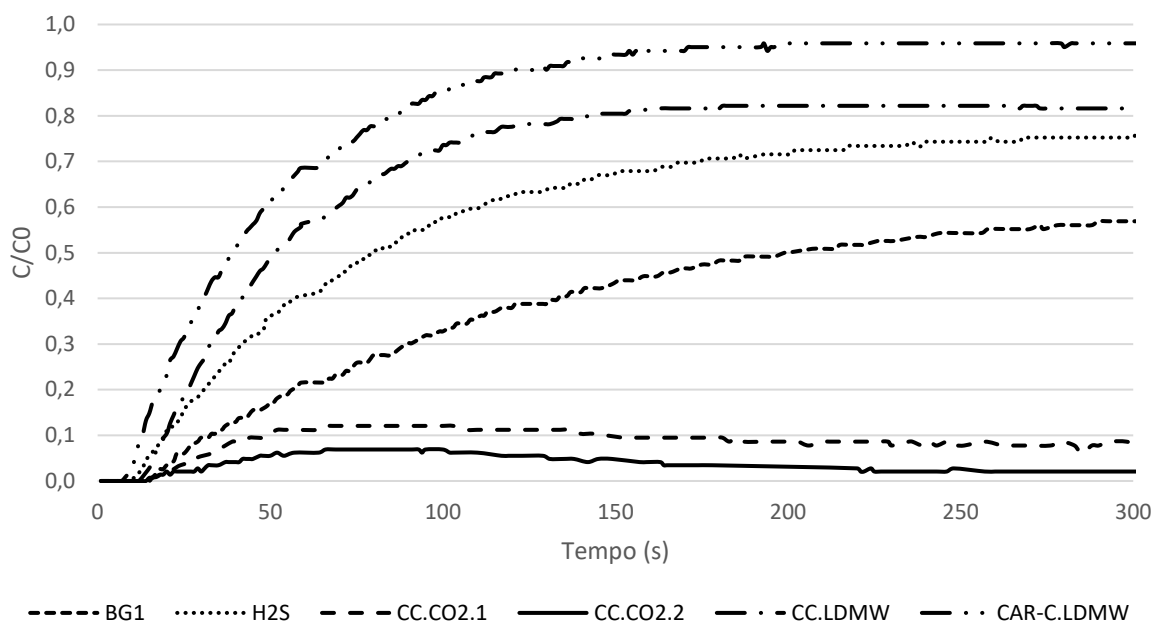


Figura 3.19 - Curvas de Ruptura de  $H_2S$  para as Amostras Ensaçadas

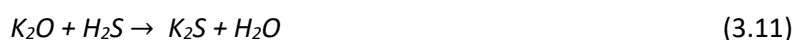
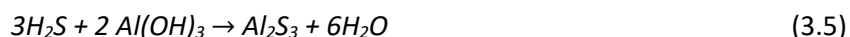
Os ensaios de adsorção foram efetuados com biogás real, com elevadas concentrações de  $CH_4$  e  $CO_2$  (ver Tabela 3.8). Como tal, as suas concentrações também foram monitorizadas à saída da coluna, com o objetivo de se avaliar se estes compostos eram retidos pelos carvões. Visto que o analisador de gases utilizado não tem sensibilidade significativa para detetar as interações entre elevadas concentrações destes gases e das reduzidas massas de adsorvente utilizadas, não foram efetuados cálculos às capacidades de remoção de  $CH_4$  e  $CO_2$ , apenas verificado se havia interação entre os CAs e estes componentes. Os dados obtidos revelam que nenhum dos CAs ensaiados remove  $CH_4$ , pois a concentração deste gás no fluxo de saída da coluna era igual à concentração no fluxo de entrada, ao longo de todos os ensaios. Em relação ao  $CO_2$ , verifica-se uma pequena remoção deste gás, contudo o ponto de ruptura ( $C/C_0 = 5\%$ ) é atingido instantaneamente, não tendo o analisador de gases capacidade para o registar. O ponto de saturação ( $C/C_0 = 95\%$ ) é também atingido prematuramente, sendo impossível registar dados suficientes para fazer uma análise coerente das capacidades de remoção de  $CO_2$  por parte dos CAs produzidos. Esta informação revela que estes CAs também têm potencial para adsorver  $CO_2$ , o principal constituinte a remover do biogás, sendo esta uma das vias de trabalho futuro com os CAs produzidos.

Os mecanismos de adsorção envolvidos na remoção de  $H_2S$  são variados e de naturezas diferentes. O mecanismo que se encontra melhor explicado é o de fisissorção, do qual fazem parte apenas fenómenos de superfície, onde as moléculas são adsorvidas nos poros. Os microporos são considerados os locais onde ocorre adsorção, pelo que os carvões CC.CO2, que apresentavam uma densidade elevada de microporos terão realizado a adsorção de  $H_2S$  por fenómenos físicos [33, 72, 82].

No entanto, dada a presença de teores elevados de oxigénio nestes carvões (ver resultados da análise elementar na Tabela 3.3), não se pode descartar a hipótese de ter ocorrido oxidação do  $H_2S$  e subsequente adsorção do enxofre elementar resultante.

Relativamente a quimissorção, o mecanismo mais reportado na literatura é a oxidação direta do  $H_2S$  a enxofre elementar (S) [33, 45, 83, 91], onde o  $H_2S$  se dissocia a  $HS^-$  e  $H^+$ . O  $HS^-$  é oxidado para enxofre elementar ( $S^0$ ) e  $OH^-$  pelo oxigénio presente na superfície do CA; posteriormente, o  $H^+$  e o  $OH^-$  reagem produzindo água. O enxofre pode ainda ser oxidado em  $SO_2$ , podendo o dióxido de enxofre continuar a ser oxidado para  $SO_4^{2-}$ , sendo formado ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) com a reação com  $H^+$ .

No entanto, a literatura refere a importância do conteúdo de minerais na adsorção de  $H_2S$  [33, 48, 83, 92], sugerindo que o desempenho dos CAs resultantes de impregnação terá tido por base mecanismos semelhantes aos dos carvões ativados comerciais. Contudo, a porosidade continua a ter um papel importante neste tipo de mecanismo de adsorção. Os poros servem de micro-reatores onde ocorre a oxidação do  $H_2S$ , e consequente adsorção dos compostos de enxofre resultantes [33, 46, 48, 92]. Nos carvões com comportamento catalítico torna-se difícil isolar o mecanismo responsável pela adsorção, devido ao elevado número de reações que podem estar a ocorrer em simultâneo. Tendo em conta os elementos presentes nos CAs estudados, quantificados na caracterização mineral dos mesmos, é de seguida apresentada uma compilação das reações que podem ter ocorrido entre o  $H_2S$  e os compostos inorgânicos identificados:





A quimissorção é um fenómeno irreversível [26]–[29] pelo que novas caracterizações aos carvões após os ensaios de adsorção, poderiam confirmar a ocorrência destas reações.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)



## 4. CONCLUSÃO

---

No presente trabalho foram produzidos carvões ativados (CAs) através de diferentes vias, e submetidos a caracterizações físicas e químicas. Posteriormente, os carvões ativados foram testados relativamente à sua capacidade de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  a partir de amostras reais de biogás. O objetivo principal deste estudo foi o de se avaliar o potencial e a viabilidade dos carvões ativados serem utilizados como adsorventes no processo de tratamento/ descontaminação do biogás, como passo preliminar ao processo de *upgrading* a biometano.

A fase de produção dos CAs resultou em quatro materiais diferentes que demonstraram um elevado potencial como adsorventes. A ativação física do Carolo de Milho (CC), com  $\text{CO}_2$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , resultou em dois adsorventes, o CC.CO2.1 (ativado durante 2 horas) e o CC.CO2.2 (ativado durante 3 horas). Nas ativações químicas, o digerido proveniente de um digestor anaeróbio foi utilizado como agente impregnante do CC e da sua forma carbonizada, CAR-C. O objetivo desta impregnação era a funcionalização e alteração das propriedades químicas dos CAs. Foram assim obtidos dois CAs ativados quimicamente, o CC.LDMW e o CAR-C.LDMW. O sucesso da incorporação do digerido no carolo de milho foi confirmado com a caracterização química dos materiais obtidos e pelo bom desempenho nos ensaios de adsorção.

A caracterização física e química foi efetuada aos precursores, aos carvões ativados produzidos e aos carvões ativados comerciais (CACs), os quais foram utilizados como termo de comparação.

Em relação aos precursores, o digerido seco (LDMW seco) apresentou elevados teores de azoto (5,3% m/m) e cinzas (51,4% m/m), características que o tornam interessante como agente de ativação/funcionalização de CA, especialmente para carvões que requerem propriedades catalíticas em fenómenos de quimissorção.

Em relação aos CAs produzidos no presente trabalho, os que resultaram de ativação física de carolo de milho apresentaram áreas específicas aparentes ( $S_{\text{BET}}$ ) elevadas; em particular, o carvão CC.CO2.2 apresentou uma área  $S_{\text{BET}}$  de  $896\text{ m}^2/\text{g}$ , superior ao reportado na literatura para este precursor, e superior à área específica obtida para os CACs ( $459\text{--}483\text{ m}^2/\text{g}$ ). Para além da diferença relativa à área específica, os carvões obtidos por ativação física revelaram ser materiais altamente microporosos, com poros em fenda estreitos. Os CAs resultantes de ativação química apresentaram áreas específicas e volumes porosos reduzidos, contudo os seus teores de cinzas (24,7 – 33,2% m/m), comparáveis aos teores obtidos para os CACs, foram determinantes para o bom desempenho demonstrado nos ensaios de remoção do  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás.

Nos ensaios de adsorção de  $H_2S$  em coluna de leito fixo, todos os CAs produzidos no presente trabalho apresentam capacidades de remoção superiores aos CACs. De todos os adsorventes, o carvão CC.CO2.2 apresentou a capacidade de adsorção de  $H_2S$  mais elevada, nomeadamente 2,29 mg  $H_2S$ /g carvão, um acréscimo de 324% face ao melhor carvão comercial (a amostra BG1), que apresentou uma capacidade de adsorção de 0,54 mg  $H_2S$ /g carvão. Do conjunto de CAs resultantes da ativação química, o que obteve melhores resultados foi a amostra CC.LDMW com uma capacidade de adsorção de 1,22 mg  $H_2S$ /g carvão (126% superior ao carvão comercial BG1). Os bons resultados obtidos com os carvões ativados de ativação física permitem concluir que os fenómenos de adsorção física têm um papel importante na remoção do  $H_2S$ ; contudo, os resultados promissores dos carvões ativados quimicamente revelam que os minerais presentes na matéria inorgânica dos carvões também têm um papel fundamental nos mecanismos de remoção do  $H_2S$ . Estes carvões apresentavam uma estrutura porosa pouco desenvolvida, pelo que as elevadas capacidades de adsorção de  $H_2S$  foram maioritariamente devidas aos seus teores elevados de matéria mineral.

O trabalho realizado no decorrer desta dissertação permitiu recolher informações sobre a ativação química e física do carolo de milho, e sobre a utilização do digerido como agente impregnante e/ou precursor de carvões ativados. As caracterizações efetuadas permitiram obter informação sobre os processos de ativação e os possíveis mecanismos de adsorção intervenientes na remoção de  $H_2S$  do biogás. Os ensaios de adsorção revelaram desempenhos bastante promissores dos carvões ativados produzidos, demonstrando o elevado potencial destes materiais adsorventes para a aplicação estudada no presente trabalho.

## 5. PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

---

A realização deste trabalho permitiu estudar a utilidade dos carvões ativados, produzidos a partir de subprodutos de biomassa de origem renovável, como adsorventes para a remoção de  $H_2S$  presente no biogás. O processo de ativação foi otimizado; contudo, ainda há espaço para mais desenvolvimentos na ativação dos precursores utilizados. Ao longo do trabalho foram obtidas respostas para os processos envolvidos na adsorção do  $H_2S$ ; todavia, seria necessário proceder-se à realização de mais ensaios, que por motivos de tempo não foi possível serem concretizados, por forma a compreender-se melhor todos os mecanismos envolvidos neste processo.

Por forma a obter-se um conhecimento mais aprofundado, sugerem-se os seguintes trabalhos futuros:

- *Testar outras condições experimentais na ativação dos precursores, bem como outros agentes ativantes* - Seria interessante experimentar-se outros agentes ativantes para as ativações físicas, como por exemplo, vapor de água ( $H_2O$ ), ou amoníaco ( $NH_3$ ). Nas ativações químicas poder-se-á avaliar o desempenho de outros agentes impregnantes, nomeadamente efluentes provenientes de outras indústrias e/ou resíduos sem finalidade definida, ricos em matéria inorgânica com propriedades catalíticas na oxidação de  $H_2S$ .
- *Caracterizações aos carvões ativados após a sua utilização nos processos de adsorção* - Estes ensaios permitem compreender as alterações que ocorrem nos CAs depois de adsorverem o  $H_2S$ , revelando mais detalhes sobre os mecanismos e fenómenos químicos e/ou físicos envolvidos na adsorção.
- *Variação das condições de adsorção* - Testar outras condições experimentais nos ensaios de adsorção de  $H_2S$ , como o caudal e a massa de adsorvente e avaliar o seu efeito na capacidade de adsorção dos carvões ativados.

Como novas linhas de investigação futura, surgem também novas possibilidades com os materiais que foram produzidos no presente trabalho:

- *Utilização dos novos carvões ativados, produzidos no presente trabalho, em processos de upgrading do biogás a biometano* - Em linha com o trabalho desenvolvido nesta dissertação, os CAs produzidos podem ser testados relativamente à sua capacidade de remoção de  $CO_2$  do biogás para *upgrading* a biometano.
- *Utilização dos carvões ativados, saturados com  $H_2S$ , em aplicações eletrónicas* - Seria interessante explorar o potencial dos carvões produzidos a partir do carolo de milho

noutras aplicações, nomeadamente como elétrodos em baterias de enxofre-lítio, após a adsorção de  $\text{H}_2\text{S}$ .

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. D. Papadias, S. Ahmed, e R. Kumar, "Fuel Quality Issues in Stationary Fuel Cell Systems," Chicago, 2011.
- [2] Q. Feng e Y. Lin, "Integrated processes of anaerobic digestion and pyrolysis for higher bioenergy recovery from lignocellulosic biomass: A brief review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 77, no. November 2016, pp. 1272–1287, 2017.
- [3] P. Kumaran, D. Hephzibah, R. Sivasankari, N. Saifuddin, e A. H. Shamsuddin, "A review on industrial scale anaerobic digestion systems deployment in Malaysia: Opportunities and challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, no. April, pp. 929–940, 2016.
- [4] J. Agustin, V. Piñas, E. Eduardo, e S. Lora, "Aterros sanitários para geração de energia elétrica a partir da produção de biogás no Brasil : comparação dos modelos LandGEM ( EPA ) e Biogás ( Cetesb )," *Rev. Bras. Estud. da Popul.*, vol. 33, no. 1, pp. 175–188, 2016.
- [5] A. Petersson, J. B. Holm-nielsen, e D. Baxter, "Biogas upgrading technologies – developments and innovations," 2009.
- [6] F. Bauer, C. Hulteberg, T. Persson, e D. Tamm, "Biogas upgrading – Review of commercial technologies," Malmo, 2013.
- [7] K. A. Strevett, R. F. Vieth, e D. Grasso, "Chemo-autotrophic biogas purification for methane enrichment: mechanism and kinetics," *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.*, vol. 58, no. 1, pp. 71–79, 1995.
- [8] S. J. Allen, L. Whitten, e G. McKay, "The Production and Characterisation of Activated Carbons : A Review," vol. 6, no. 5, pp. 231–261, 1998.
- [9] M. Ferreira, I. P. Marques, e I. Malico, "Biogas in Portugal: Status and public policies in a European context," *Energy Policy*, vol. 43, pp. 267–274, 2012.
- [10] T. Abbasi, S. M. Tauseef, e S. A. Abbasi, "Anaerobic digestion for global warming control and energy generation - An overview," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 3228–3242, 2012.
- [11] Direção-Geral de Energia e Geologia, "Estatísticas Rápidas nº 153 - Renováveis," 2017.
- [12] República Portuguesa, "Plano de Acção Nacional para as Energias Renováveis ao abrigo da directiva 2009/28/CE," *Resumo da Política Nac. Energias Renov.*, no. iii, pp. 6394–6397, 2010.
- [13] ERSE, "Biometano em Portugal : A perspetiva da Regulação," 2015.
- [14] ERSE, "Produção em Regime Especial - 2017," 2017.
- [15] D. Gaida, C. Wolf, e M. Bongards, "Feed control of anaerobic digestion processes for renewable energy production: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 68, pp. 869–875, 2017.
- [16] M. Balsamo, S. Cimino, G. de Falco, A. Erto, e L. Lisi, "ZnO-CuO supported on activated carbon for H<sub>2</sub>S removal at room temperature," *Chem. Eng. J.*, vol. 304, pp. 399–407, 2016.
- [17] Q. Sun, H. Li, J. Yan, L. Liu, Z. Yu, e X. Yu, "Selection of appropriate biogas upgrading technology- a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp.

521–532, 2015.

- [18] C. S. Lau, A. Tsolakis, e M. L. Wyszynski, “Biogas upgrade to syn-gas (  $H_2$  e  $CO$  ) via dry and oxidative reforming,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 397–404, 2010.
- [19] T. Sun, Y. Shen, e J. Jia, “Gas Cleaning and Hydrogen Sul fi de Removal for COREX Coal Gas by Sorption Enhanced Catalytic Oxidation over Recyclable Activated Carbon Desulfurizer,” 2014.
- [20] S. N. Sapali e V. N. Raibhole, “Exergy Analysis of Cryogenic Air Separation Unit Integrated with Biomass Gasifier,” *Proc. World Congr. Eng. Comput. Sci.*, vol. II, pp. 23–25, 2013.
- [21] L. Yang, X. Ge, C. Wan, F. Yu, e Y. Li, “Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, no. August, pp. 1133–1152, 2014.
- [22] G. T. Rochelle, “Conventional amine scrubbing for  $CO_2$  capture,” *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide*, vol. 1652, no. 2009, pp. 35–67, 2016.
- [23] C. Micale, “Bio-methane generation from biogas upgrading by semi-permeable membranes: An experimental, numerical and economic analysis,” *Energy Procedia*, vol. 82, pp. 971–977, 2015.
- [24] M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Zakrzewska-Trznadel, e A. G. Chmielewski, “Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 144, no. 3, pp. 698–702, 2007.
- [25] D. Pokorna e J. Zabranska, “Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 33, no. 6, pp. 1246–1259, 2015.
- [26] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution ( IUPAC Technical Report ),” 2015.
- [27] R. L. Burwell, *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units—Appendix II: Heterogeneous Catalysis*. IUPAC.
- [28] C. Song, “Advances in Catalysis, Volume 59: 1st Edition”, Academic Press, 2016.
- [29] D. D. Eley, H. Pines, e P. B. Weisz, *Advances in Catalysis*, 26th ed. New York, London: Elsevier, 1977.
- [30] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, M. Guillaume, e K. S. W. Sing, *Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology, and applications*, 2nd ed. Academic Press, 2013.
- [31] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, e J. Plank, “Journal of Colloid and Interface Science Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy , zeta potential , and adsorption measurements,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 347, no. 1, pp. 15–24, 2010.
- [32] M. Bernardo *et al.*, “Removal of lead ( $Pb^{2+}$ ) from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 409, pp. 158–165, 2013.
- [33] L. Shi, K. Yang, Q. Zhao, H. Wang, e Q. Cui, “Characterization and Mechanisms of  $H_2S$  and  $SO_2$  Adsorption by Activated Carbon,” *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 10, pp. 6678–6685, 2015.
- [34] T. J. Bandoz, “Nanoporous Carbons: Looking beyond Their Perception as Adsorbents, Catalyst Supports and Supercapacitors,” *Chem. Rec.*, vol. 16, no. 1, pp. 205–218, 2016.
- [35] S. Bashkova, F. S. Baker, X. Wu, e T. R. Armstrong, “Activated carbon catalyst for selective

- oxidation of hydrogen sulphide : On the influence of pore structure, surface characteristics , and catalytically-active nitrogen”, *Carbon*, vol. 45, no. 2007, pp. 1354–1363, 2008.
- [36] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G. Q. Lu, e T. J. Bandoz, “Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance,” *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 11, pp. 1475–1488, 2008.
- [37] T. D. Burchell, *Carbon Materials for Advanced Technologies*, 1st ed. Oxford: Pergamon, 1999.
- [38] D. Mohan e C. U. Pittman, “Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 2, pp. 762–811, 2006.
- [39] J. J. Ternero-Hidalgo, J. M. Rosas, J. Palomo, M. J. Valero-Romero, J. Rodriguez-Mirasol, e T. Cordero, “Functionalization of activated carbons by HNO<sub>3</sub> treatment: Influence of phosphorus surface groups,” *Carbon N. Y.*, vol. 101, pp. 409–419, 2016.
- [40] M. Adib, Z. Al-qodah, e C. W. Z. Ngah, “Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production : A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 46, pp. 218–235, 2015.
- [41] Y. Sun, G. Yang, L. Zhang, e Z. Sun, “Preparation of high performance H<sub>2</sub>S removal biochar by direct fluidized bed carbonization using potato peel waste,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 107, pp. 281–288, 2017.
- [42] Y. Huang, *7 – Electrical and thermal properties of activated carbon fibers*, vol. 7. Elsevier Ltd., 2017.
- [43] M. C. Castrillon *et al.*, “CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Removal from CH<sub>4</sub>-Rich Streams by Adsorption on Activated Carbons Modified with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 11, pp. 9596–9604, 2016.
- [44] Y. Sun, J. Ping, C. Wen, e L. Zhang, “Chemical Engineering and Processing : Process Intensi fication An enhanced approach for biochar preparation using fl uidized bed and its application for H<sub>2</sub>S removal,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 104, pp. 1–12, 2016.
- [45] X. Xu, X. Cao, L. Zhao, e T. Sun, “Chemosphere Comparison of sewage sludge- and pig manure-derived biochars for hydrogen sulfide removal,” *Chemosphere*, vol. 111, pp. 296–303, 2014.
- [46] M. Seredych e T. J. Bandoz, “Desulfurization of Digester Gas on Catalytic Carbonaceous Adsorbents : Complexity of Interactions between the Surface and Components of the Gaseous Mixture,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 3658–3665, 2006.
- [47] G. Shang, G. Shen, L. Liu, Q. Chen, e Z. Xu, “Bioresource Technology Kinetics and mechanisms of hydrogen sulfide adsorption by biochars,” *Bioresour. Technol.*, vol. 133, pp. 495–499, Apr. 2013.
- [48] P. Nowicki, J. Kazmierczak-Razna, P. Skibiszewska, M. Wisniewska, A. Nosal-Wiercinska, e R. Pietrzak, “Production of activated carbons from biodegradable waste materials as an alternative way of their utilisation,” *Adsorption*, vol. 22, no. 4–6, pp. 489–502, 2016.
- [49] R. Wallace, M. Seredych, P. Zhang, e T. J. Bandoz, “Municipal waste conversion to hydrogen sulfide adsorbents: Investigation of the synergistic effects of sewage sludge/fish waste mixture,” *Chem. Eng. J.*, vol. 237, pp. 88–94, 2014.
- [50] ASTM International, “Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal,” *ASTM*

*International*, vol. 84, no. 2007. pp. 1–2, 2011.

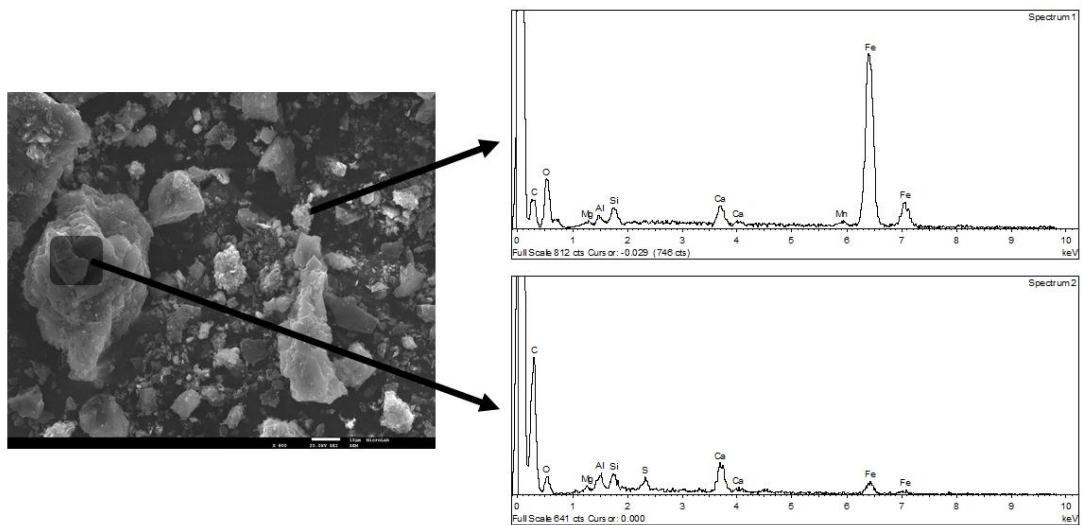
- [51] CEN (European Committee for Standardisation), “Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 1: Total moisture - Reference method - EN 14774-1.” CEN (European Committee for Standardisation), Brussels, pp. 1–8, 2009.
- [52] CEN (European Committee for Standardisation), “Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter Biocombustibles - EN 15148.” CEN (European Committee for Standardisation), Brussels, 2009.
- [53] CEN (European Committee for Standardisation), “Solid biofuels - Determination of ash content - EN 14775.” CEN (European Committee for Standardisation), Brussels, 2009.
- [54] S. A. C. Carabineiro, T. Thavorn-Amornsri, M. F. R. Pereira, P. Serp, e J. L. Figueiredo, “Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin,” *Catal. Today*, vol. 186, no. 1, pp. 29–34, 2012.
- [55] ASTM International, “Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon.” ASTM International, West Conshohocken, United States, 2009.
- [56] CEN, “Solid biofuels - Determination of major elements - Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti - EN 15290.” CEN, Brussels, p. 17, 2011.
- [57] ASTM International, “Standard Test Method for Determination of the Accelerated Hydrogen Sulfide Breakthrough Capacity of Granular and Pelletized Activated.” pp. 1–8, 2003.
- [58] K. Raveendran, A. Ganesh, e K. C. Khilar, “Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics,” *Fuel*, vol. 74, no. 12, pp. 1812–1822, 1995.
- [59] W. . Tsai, C. . Chang, S. . Wang, C. . Chang, S. . Chien, e H. . Sun, “Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 32, no. 1, pp. 43–53, 2001.
- [60] J. Kazomierczak, P. Nowicki, e R. Pietrzak, “Sorption properties of activated carbons obtained from corn cobs by chemical and physical activation,” *Adsorption*, vol. 19, no. 2–4, pp. 273–281, 2013.
- [61] J. Guo, W. S. Xu, Y. L. Chen, e A. C. Lua, “Adsorption of NH<sub>3</sub> onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 281, no. 2, pp. 285–90, Jan. 2004.
- [62] A. C. Lua e J. Guo, “Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 179, pp. 151–162, 2001.
- [63] D. Dias *et al.*, “Properties of chars from the gasification and pyrolysis of rice waste streams towards their valorisation as adsorbent materials,” *Waste Manag.*, vol. 65, pp. 186–194, 2017.
- [64] R. Fonseca-correa, L. Giraldo, e J. C. Moreno-piraján, “Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Trivalent chromium removal from aqueous solution with physically and chemically modified corncob waste,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 101, pp. 132–141, 2013.
- [65] DESOTEC, “Activated carbon density | Desotec.” [Online]. Available: <https://www.desotec.com/en/carbonology/carbonology-academy/activated-carbon-density>. [Accessed: 17-Sep-2017].



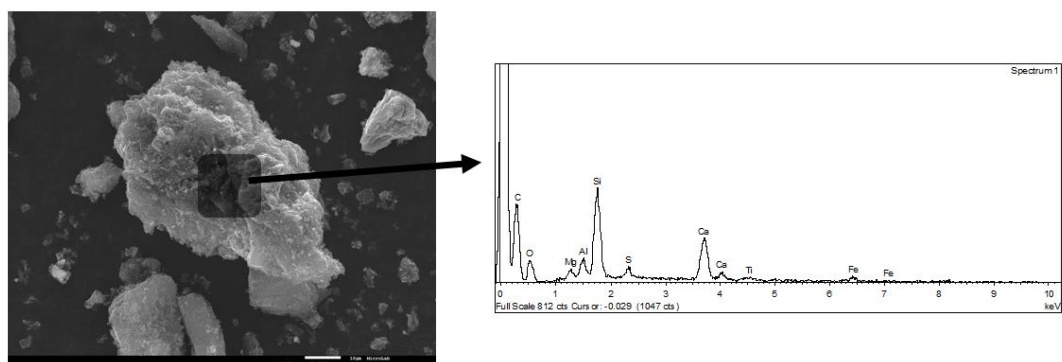
- [66] K. Raveendran, A. Ganesh, e K. C. Khilar, "Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components," *Fuel*, vol. 75, no. 8, pp. 987–998, 1996.
- [67] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, e C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, 2007.
- [68] A. Demirbaş, "Calculation of higher heating values of biomass fuels," *Fuel*, vol. 76, no. 5, pp. 431–434, 1997.
- [69] Y. Li *et al.*, "Anaerobic co-digestion of chicken manure and corn stover in batch and continuously stirred tank reactor (CSTR)," *Bioresour. Technol.*, vol. 156, pp. 342–347, 2014.
- [70] X. Gómez, M. J. Cuetos, A. I. García, e A. Morán, "An evaluation of stability by thermogravimetric analysis of digestate obtained from different biowastes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, no. 1, pp. 97–105, 2007.
- [71] E. Deliyanni, T. J. Badosz, e K. A. Matis, "Impregnation of activated carbon by iron oxyhydroxide and its effect on arsenate removal," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, no. 6, pp. 1058–1066, 2013.
- [72] M. Seredych e T. J. Badosz, "Role of microporosity and nitrogen functionality on the surface of activated carbon in the process of desulfurization of digester gas," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 12, pp. 4704–4711, 2008.
- [73] F. Yu, P. H. Steele, e R. Ruan, "Microwave Pyrolysis of Corn Cob and Characteristics of the Pyrolytic Chars," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 32, no. 5, pp. 475–484, 2010.
- [74] W. Yuan e T. J. Badosz, "Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents," *Fuel*, vol. 86, pp. 2736–2746, 2007.
- [75] M. Kratzeisen, N. Starcevic, M. Martinov, C. Maurer, e J. Müller, "Applicability of biogas digestate as solid fuel," *Fuel*, vol. 89, no. 9, pp. 2544–2548, 2010.
- [76] A. Ramezani, A. S. Dahlin, C. D. Campbell, S. Hillier, e I. Öborn, "Assessing biogas digestate, pot ale, wood ash and rockdust as soil amendments: effects on soil chemistry and microbial community composition," *Acta Agric. Scand. Sect. B Soil Plant Sci.*, vol. 65, no. 5, pp. 383–399, 2015.
- [77] J. I. Huertas, N. Giraldo, e S. Izquierdo, "Removal of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from biogas by amine absorption," Monterrey, Mexico.
- [78] L. Sigot, M. Fontseré Obis, H. Benbelkacem, P. Germain, e G. Ducom, "Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H<sub>2</sub>S removal from biogas to fuel an SOFC: Influence of water," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 41, pp. 18533–18541, 2016.
- [79] D. M. Wang, "Breakthrough Behavior of H<sub>2</sub>S Removal with an Iron Oxide Based CG-4 Adsorbent in a Fixed-Bed Reactor," 2008.
- [80] I. da C. Bonatto, "Remoção De H<sub>2</sub>S Através De Adsorção Por Carvão Ativado," 2013.
- [81] Z. Aslam, R. A. Shawabkeh, I. A. Hussein, N. Al-Baghli, e M. Eic, "Synthesis of activated carbon from oil fly ash for removal of H<sub>2</sub>S from gas stream," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 327, pp. 107–115, 2015.

- [82] A. A. Bagreev e W. Kuang, "Predictions of H<sub>2</sub>S Breakthrough Capacity of Activated Carbons at Low Concentrations of Hydrogen Sulfide," *Adsorption*, pp. 461–466, 2005.
- [83] F. Adib, A. Bagreev, e T. J. Bandoz, "Adsorption / Oxidation of Hydrogen Sulfide on Nitrogen-Containing Activated Carbons," *Langmuir*, vol. 16, no. 4, pp. 1980–1986, 2000.
- [84] Norit AC, "Ways Darco H<sub>2</sub>S Carbon Is the Best Solution for Eliminating Odors - Product Infosheet." .
- [85] Cabot, "DARCO ® BG 1 ACTIVATED CARBON - A HIGH PERFORMANCE AND COST EFFECTIVE SOLUTION FOR H<sub>2</sub>S REMOVAL." .
- [86] LQAV, "Darco BG1 Darco H<sub>2</sub>S Report," 2016.
- [87] L. Huang, M. Seredych, T. J. Bandoz, A. C. T. Van Duin, X. Lu, e K. E. Gubbins, "Controllable atomistic graphene oxide model and its application in hydrogen sulfide removal," *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 19, pp. 0–9, 2013.
- [88] W. Feng e S. Kwon, "Adsorption of Hydrogen Sulfide onto Activated Carbon Fibers : Effect of Pore Structure and Surface Chemistry," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 24, pp. 9744–9749, 2005.
- [89] J. Kwasny e W. Balcerzak, "Sorbents used for biogas desulfurization in the adsorption process," *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 25, no. 1, pp. 37–43, 2016.
- [90] P. G. Aguilera e F. J. Gutiérrez Ortiz, "Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H<sub>2</sub>S adsorption from biogas: Importance of axial dispersion for design," *Chem. Eng. J.*, vol. 289, pp. 93–98, 2016.
- [91] A. Bagreev, J. A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, e T. J. Bandoz, "Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 3, pp. 469–476, 2004.
- [92] A. Bagreev, S. Katikaneni, S. Parab, e T. J. Bandoz, "Desulfurization of digester gas : prediction of activated carbon bed performance at low concentrations of hydrogen sulfide," *Catalysis Today*, vol. 99, pp. 329–337, 2005.

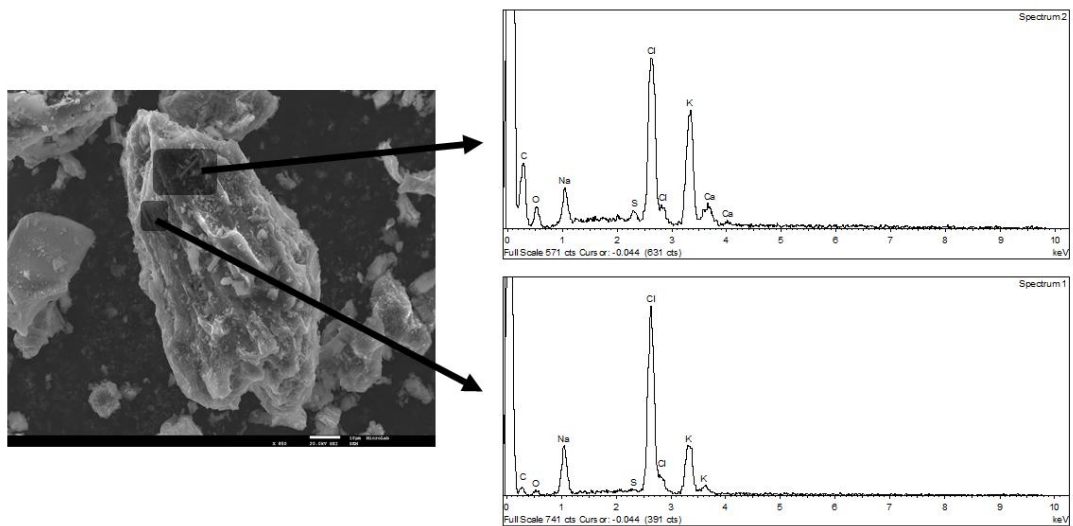
# ANEXOS



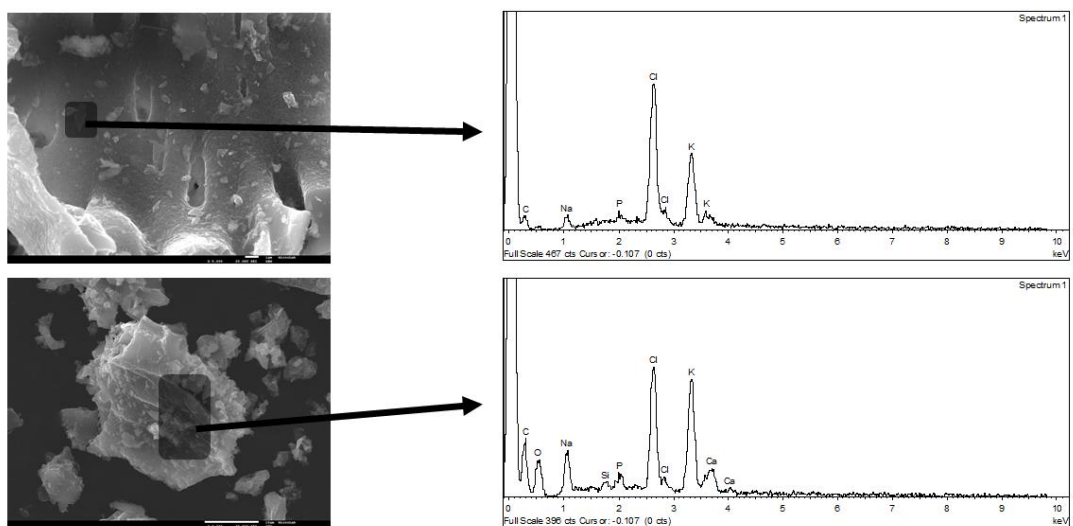
Anexo 1 - SEM e espectros EDS da amostra BG1



Anexo 2- SEM e espectro EDS da amostra H2S



Anexo 3 - SEM e espectros EDS da amostra CC.LDMW



Anexo 4 - SEMs e espectros EDS da amostra CAR-C.LDMW